PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 19/20 — 15. Oktober 1942 — Redaktionsschluß für Nr. 21/22 am 1. November 1942 — 43. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

W. Philippoff, Über das Fließen in Kapillaren bei extrem hohen Schubspannungen. S. 373.

M. Dorneich u. H. Schaefer, Über die Strahlenschutzmessung in r nach der photographischen Methode. S. 390.

H. Kulenkampff u. G. Sesemann, Untersuchungen zum Emissionsprozeß der Röntgenbremsstrahlung. S. 410.

H. Schüler und A. Woeldike, Über die unterschiedliche Wirkung von Elektronenstoß und Licht bei der Anregung organischer Moleküle. S. 415.

W. Dickler, Über Thermospannungen im einmetallischen Kreis, geprüft an Einkristallen aus Zink, Kadmium und Wismut. S. 422.

Vorlesungsverzeichnis für das Wintersemester 1942/43. S. 428.

Besprechungen. S. 434.

Nachrichten. S. 436.

ABHANDLUNGEN

Über das Fließen in Kapillaren bei extrem hohen Schubspannungen

Von W. Philippoff

(Forschungslaboratorien Professor K. Hess im Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem)

Die Messung der Fließkurve als beste Charakteristik für das mechanische Verhalten von strukturviskosen Lösungen (1) setzt sich in der letzten Zeit immer mehr durch. Bei der Vertiefung des Meßverfahrens, insbesondere für die Entscheidung, ob ein Stoff überhaupt Strukturviskosität zeigt, wird man zwangsläufig vor die Aufgabe gestellt, die Wirkung sehr hoher Schubspannungen bzw. Geschwindigkeitsgefälle zu prüfen. Es ist von verschiedenen Seiten (2) bereits darauf hingewiesen worden, daß in diesem Falle auch bei „normalen zähen Flüssigkeiten" Komplikationen auftreten, welche die Entscheidung, ob eine Strukturviskosität vorliegt oder nicht, erschweren, wenn nicht unmöglich machen können. Derartige Strömungsverhältnisse, die auch in den Schmierspalten von Lagern, in denen ähnlich hohe Werte für Schubspannung und Geschwindigkeitsgefälle auftreten, eine wesentliche Rolle spielen, sind bereits in einer Reihe theoretischer Arbeiten behandelt worden (3).

Unter diesen extremen Bedingungen wird ein Absinken der Viskosität mit steigender Schubspannung bzw. Geschwindigkeitsgefälle beobachtet. Diese Erscheinung ist der bei kolloiden Lösungen bekannten „Strukturviskosität" qualitativ ähnlich, die darauf beruht, daß die gelösten Teilchen infolge des Strömens orientiert werden. Wenn es sich bei den in Frage stehenden Strömungsbedingungen ebenfalls um Strukturviskosität infolge Orientierung der Flüssigkeitsmoleküle handeln würde, hätte diese Erscheinung u. a. auch eine besondere Bedeutung für die hydrodynamische Theorie der Lagerreibung. Von den von verschiedenen Seiten veröffentlichten Arbeiten über die „Strukturviskosität" von reinen Flüssigkeiten sind in erster Linie die Untersuchungen von Kyropoulos (4) zu nennen, der den nach ihm benannten Effekt an Mineralöl mit Hilfe eines Rotationsviskosimeters aufgefunden hat und den er für einen Orientierungseffekt hielt. Demgegenüber hat Arveson (5) anläßlich einer Schmierfettuntersuchung mit höchsten Drucken als Ursache dieser „Strukturviskosität" Erwärmung in der Kapillare angenommen. M. D. Hersey (6) hat anschließend an eine theoretische Untersuchung der Erscheinung auch Messungen bei sehr großen Geschwindigkeitsgefällen in der Größenordnung $10^6\ \mathrm{sec}^{-1}$ ausgeführt und bis zu 80% Viskositätsabnahme gefunden. Schließlich hat Wachholtz (7) mit dem „Bandviskosimeter" bei mehreren Ölen im Gebiete um das Geschwindigkeitsgefälle $10^4\ \mathrm{sec}^{-1}$ ähnliche Effekte nachgewiesen.

Es ist zunächst sehr wahrscheinlich, daß die „Strukturviskosität" bei normalen Flüssigkeiten unter sehr hohen Drucken nicht ein Orientierungseffekt, sondern eine Folge der Erwärmung der Flüssigkeit infolge der Reibungswärme beim Durchströmen der Kapillare ist. Im normalen Falle der Poiseuilleschen Strömung wird diese Wärme entweder vollständig an die Kapillarwände abgegeben oder ist so klein, daß

sie der Beobachtung entgeht. Die Erwärmung führt infolge der Temperaturabhängigkeit der Viskosität zu einem Absinken der Viskosität mit steigender Schubspannung (Strukturviskosität).

Die Theorie der Erscheinung ist in ihren Grundlagen von Hersey (2) gegeben. Hersey hat dabei verschiedene wichtige Umstände, welche die Rechnung wesentlich umständlicher gestalten, in erster Näherung vernachlässigt, so daß das Ergebnis seiner Rechnung mit den Untersuchungsergebnissen schlecht übereinstimmt. Die darüber hinaus von Hersey durchgeführte rechnerische Erfassung des Anlaufvorganges hat zu keiner besseren Annäherung an die Versuchsergebnisse geführt.

Im Hinblick auf die eingangs erwähnte Anwendung der Fließkurve ist eine möglichst vollständige Klarheit über das Wesen des Effektes notwendig, worüber im folgenden berichtet wird.

Die in Frage stehenden Erwärmungserscheinungen können grundsätzlich von zwei Standpunkten aus behandelt werden: vom energetischen und vom hydrodynamischen. Energetisch setzt man das Vorhandensein einer adiabatischen Strömung voraus und berechnet die Temperaturerhöhung, die bei dem vorliegenden Druck usw. auftreten könnte. Daraus läßt sich auf Grund der Viskositätstemperaturkurve die Viskositätsänderung berechnen. Dabei wird auf die Temperatur- bzw. Geschwindigkeitsverteilung in der Kapillare nicht eingegangen. Die hydrodynamische Rechnung setzt sich demgegenüber zunächst mit der Temperaturverteilung auseinander, aus der das Geschwindigkeitsprofil abgeleitet werden kann und anschließend mit der Berechnung der Viskositätsänderung. Dieses führt, wenn auch über eine kompliziertere Berechnung, zu sehr wesentlichen Einblicken in das Wesen der Erscheinung. Man kann aber zur Zeit aus mathematischen Gründen nur die Näherung der stationären Strömung in einer unendlich langen Kapillare rechnerisch erfassen. Inwieweit diese Näherung oder die energetische Rechnung die Verhältnisse besser wiedergibt, kann durch einen Vergleich mit dem Versuch entschieden werden.

Zunächst wird die hydrodynamische Rechnung, dann die energetische gebracht, um nach einer praktischen Vorschrift über die Benutzung der Theorie zu den Versuchen überzugehen.

I. Grunderscheinung

Strömt eine viskose Flüssigkeit von der Viskosität η laminar mit einer Schubspannung τ und einem Geschwindigkeitsgefälle $\partial u/\partial r$, so ist die in einem aus der Kapillarströmung herausgeschnittenen axialen Zylinder vom Radius r und der Länge dl während der Zeit dt durch Reibung erzeugte Wärme dq gegeben durch:

$$dq = \int_0^r A \cdot \tau \cdot \partial u/\partial r \cdot 2 \cdot \pi \cdot r \cdot dr \cdot dl \cdot dt$$

$$= 2A \cdot \pi \cdot \int_0^r \tau^2/\eta \cdot r \cdot dr \cdot dl \cdot dt .$$

Hierbei ist $\tau \cdot \dfrac{\partial u}{\partial r} = N$ die Leistung in erg/sec · cm³ und $A = 2{,}39 \cdot 10^{-8}$ cal/erg das mechanische Wärmeäquivalent.

Diese Wärmemenge wird zum Teil durch Wärmeleitung fortgeleitet, und zwar allgemein sowohl in radialer wie in axialer Richtung, dabei wird die Kapillarwand als isotherm angenommen. Wenn mit ϑ die von einer angenommenen konstanten Temperatur der Kapillarwand ausgerechnete Erwärmung bzw. Übertemperatur bezeichnet wird und λ die Wärmeleitfähigkeit in cal/cm · sec · °C ist, so berechnen sich diese beiden Wärmemengen dq_1 und dq_2 zu:

$$dq_1 = -\lambda \int_0^r \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial r^2} 2 \cdot \pi \cdot r \cdot dr \cdot dl \cdot dt$$

$$dq_2 = -\lambda \int_0^r \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial l^2} 2 \cdot \pi \cdot r \cdot dr \cdot dl \cdot dt .$$

Weiterhin wird die Flüssigkeitsmenge, welche mit der Geschwindigkeit u fließt, durch die Reibungswärme auf die Übertemperatur ϑ aufgewärmt, wozu die Wärmemenge dq_3 gebraucht wird (ϱ — Dichte in g/cm³, c — spez. Wärme).

$$dq_3 = -c \cdot \varrho \int_0^r u \cdot 2 \cdot r \cdot dr \cdot dl \cdot dt$$

In jedem Augenblicke besteht nach dem Prinzip der Erhaltung der Energie ein Gleichgewicht zwischen erzeugter und abgeführter Wärme:

$$dq - (dq_1 + dq_2 + dq_3) = 0 .$$

Führt man die oben definierten Ausdrücke ein und beachtet man, daß die Integrale stets gleiche Veränderliche haben, so ergibt sich die Differentialgleichung dieses Vorganges, die der normalen Wärmeleitungsgleichung entspricht:

$$\frac{A\tau^2}{\eta} + \lambda \cdot \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial r^2} + \lambda \cdot \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial l^2} + u \cdot c \cdot \varrho \cdot \frac{d\vartheta}{\partial t} = 0 .$$

Um die weitere Rechnung zu vereinfachen, führen wir diese Differentialgleichung unter

folgenden Abkürzungen in eine dimensionslose Form über:

$$x = r/R\,; \qquad y = l/L\,; \qquad z = t/T\,;$$

$$T = u \cdot c \cdot \varrho \cdot R^2/\lambda\,; \qquad \tau = r \cdot p/2\,L = \tau_R \cdot x\,;$$

$$\vartheta_0^* = (A \cdot \tau_R^2 \cdot R^2/\eta_0\,\lambda) \cdot \eta_0/\eta_l = \vartheta_0' \cdot \eta_0/\eta_l\,.$$

Hierbei sind die Bereiche der Variablen x, y, z gegeben durch:

$$0 < x < 1\,; \qquad 0 < y < 1\,; \qquad 0 < z < \infty\,.$$

Dann lautet die endgültige Differentialgleichung:

$$\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \frac{R^2}{L^2} \cdot \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial y^2} + \vartheta_0^*\, x^2 + \frac{\partial \vartheta}{\partial z} = 0\,. \qquad (1)$$

Diese partielle Differentialgleichung sagt aus, daß das durch die Reibungswärme bedingte Temperaturfeld sowohl in axialer, wie radialer Richtung veränderlich ist und sich erst nach einer gewissen Zeit einstellt.

II. Berechnung der Temperaturverteilung

Aus dem Temperaturfeld ergibt sich ein skalares Viskositätsfeld, indem zu jeder Temperatur eine bestimmte Viskosität nach Maßgabe der Viskositätstemperaturfunktion zugeordnet wird. Um die Rechnung überhaupt durchführen zu können, gehen wir nicht von der experimentellen Temperaturfunktion aus, sondern benutzen eine Näherung, die bereits von Nahme (3) angegeben wurde. Diese Näherung gilt in einem Bereiche der Viskositätsänderung von mindestens 1 : 2, während darüber hinaus mit steigenden Abweichungen gerechnet werden muß. Die Gültigkeit dieser Näherung wird später im experimentellen Teil geprüft. Die Näherung lautet:

$$\eta = a \cdot e^{-\beta T}\,. \qquad (2)$$

Für die Übertemperatur ϑ ergibt sich die einfache Beziehung:

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{-\beta \vartheta}\,. \qquad (3)$$

Hierbei ist η_0 die Viskosität bei der Temperatur der Wand und β der Temperaturkoeffizient: $\beta = d\,(ln\,\eta/\eta_0)/d\,\vartheta$ in $1/^0$ C.

Da also $\eta = f(\vartheta)$ ist, so wird auch ϑ_0^* eine Funktion von ϑ. Durch die Veränderlichkeit der Viskosität mit der Temperatur wird das Temperaturfeld verzerrt, indem ϑ_0^* keine Konstante, sondern eine Funktion von ϑ ist. Somit lautet die vollständige Differentialgleichung für das Temperaturfeld mit Berücksichtigung dieser Rückwirkung

$$\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \vartheta_0' e^{\beta \vartheta} \cdot x^2 + \frac{R^2}{L^2} \cdot \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial y^2} + \frac{\partial \vartheta}{\partial z} = 0\,. \qquad (4)$$

Hierbei ist, wie oben angegeben,

$$\vartheta_0' = A\,\tau_R^2 R^2/\eta_0\,\lambda.$$

In dieser allgemeinen Form läßt sich die Differentialgleichung wohl schwer lösen, man kann sie aber gut diskutieren.

Zunächst ersieht man, daß das Zeitglied, welches den zeitlichen Anlaufvorgang bedingt, von der Größe T maßgeblich beeinflußt wird, so daß wir T die Zeitkonstante des Vorganges nennen können. Es ist aus Erfahrung bekannt, daß zeitliche Anlaufvorgänge exponentiell mit der Zeit verlaufen, indem man z. B. die Temperatur wie folgt anschreibt:

$$\vartheta = \vartheta_0\,(1 - e^{-t/T})\,. \qquad (5)$$

Bekanntlich ist nach dem Verlauf von vier Zeitkonstanten der Grenzwert bis auf 2 Proz. erreicht, so daß man $4\,T$ als Dauer des Anlaufvorganges betrachten kann. Um eine Abschätzung dieser Zeit vorzunehmen, setzen wir Zahlenwerte aus dem weiter unten mitgeteilten Versuch mit Normalöl und 100 Atm. ein. Dann erhalten wir mit $U_m = Q/\pi R^2 = D \cdot R/4$, wobei $D = 4Q/\pi R^3$ das mittlere Geschwindigkeitsgefälle ist. Es folgt:

$$4 \cdot T = c \cdot \varrho \cdot R^3 \cdot D/\lambda = 218''.$$

Dieser Zeitvorgang dauert somit in diesem Falle etwa 4 Minuten. Bei ausgeführten Versuchen konnte keine zeitliche Abhängigkeit festgestellt werden, obwohl die Versuchsdauer in derselben Größenordnung von einigen Minuten lag. Aus diesen Gründen wird im folgenden, wie übrigens bei den meisten derartigen Untersuchungen, $\partial\,\vartheta/\partial\,t = 0$ gesetzt; man betrachtet nur den stationären Zustand.

Das Glied $\frac{R^2}{L^2} \cdot \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial y^2}$ stellt den räumlichen Anlaufvorgang in Richtung der Kapillarachse dar. Bei $y = 0$ ist die Übertemperatur $\vartheta\,(x)$ über den ganzen Kapillarquerschnitt $= 0$. Nach Ablauf der Strecke L', welche zunächst unbekannt ist, vgl. Kraussold (8), geht die Temperaturverteilung in diejenige des unendlich langen Zylinders über, welche sich dann ergibt, wenn dieses Glied vernachlässigt wird, was gleichbedeutend mit der Annahme $(R/L)^2 \ll 1$ ist. Eine vollständige Lösung der partiellen Differentialgleichung würde einen Ausdruck für L' liefern, welcher den Versuchen mit endlich langen Kapillaren besser angepaßt werden kann, als die Rechnung mit unendlich langen Kapillaren, welche nunmehr durchgeführt wird. Die jetzt zur Diskussion stehende Differentialgleichung lautet:

$$\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \vartheta_0' e^{\beta \vartheta} \cdot x^2 = 0\,. \qquad (6)$$

In dieser geschlossenen Form läßt sich diese Gleichung nicht lösen, wir begnügen uns mit der nullten und ersten Näherung.

Nullte Näherung. In nullter Näherung vernachlässigen wir die Rückwirkung der veränderlichen Viskosität infolge der Wärmeentwicklung durch Reibung auf die Wärme-

entwicklung selber. Mit anderen Worten, wir setzen $e^{\beta\vartheta} = 1$. Dieses gilt auch streng bei Betrachtung von kleinen Erwärmungen. Dann vereinfacht sich die Gleichung weiterhin zu:

$$d^2\vartheta/dx^2 = -\vartheta_0' \cdot x^2. \qquad (7)$$

Die allgemeine Lösung dieser Gleichung ist:

$$\vartheta = -\vartheta_0'/12 \cdot x^4 + C_1 \cdot x + C_2.$$

Die Grenzbedingungen lauten:

$$\text{Für } x = 0 \quad \vartheta = \vartheta_0''; \qquad \text{für } x = 1 \quad \vartheta = 0;$$
$$\vartheta(x) = \vartheta(-x).$$

Unter diesen Bedingungen wird: $C_1 = 0$ und $C_2 = \vartheta_0'' = \vartheta_0'/12$ und die Temperaturverteilung über den Kapillarquerschnitt:

$$\vartheta = \vartheta_0'' (1 - x^4). \qquad (8)$$

Zu einer ähnlichen Lösung ist Hersey (2) gekommen, wobei er aber den Ansatz machte:

$$L : A \cdot \int_0^r \frac{\tau^2}{\eta} 2 \cdot \pi \cdot r \cdot dr = -\lambda \cdot d\vartheta/dr \cdot 2 \cdot \pi r \cdot L. \qquad (9)$$

Dieses ist gleichbedeutend mit der Annahme, daß innerhalb des Zylinders mit dem Radius r die Temperatur konstant bleibt, während sie sich tatsächlich mit r ändert, daher trägt der hier verwendete Ausdruck dieser Veränderlichkeit Rechnung. Hersey erhielt dasselbe Resultat mit dem einzigen Unterschied, daß statt 12 16 im Nenner steht. Weitere Diskussion wird nach den Ergebnissen der ersten Näherung durchgeführt.

Erste Näherung. Als weitere Näherung kann man $e^{\beta\vartheta}$ in eine Potenzreihe entwickeln und davon nur das erste Glied nehmen. Dieses bedeutet, daß man die Temperaturfunktion der Viskosität $\eta = \eta_0 e^{-\beta\vartheta}$ durch $\eta = \eta_0 (1 - \beta\vartheta)$ approximiert. Dieses ist ungünstiger als die Exponentialfunktion, weil schon das zweite Glied positiv ist. Physikalisch bedeutet die eingeführte Näherung, daß man die abfallende Zähigkeitstemperaturkurve durch ihre Tangente bei $\vartheta = 0$ ersetzt. Die jetzt zu lösende Gleichung lautet:

$$d^2\vartheta/dx^2 + \vartheta_0' \cdot \beta \cdot \vartheta \cdot x^2 = -\vartheta_0' \cdot x^2. \qquad (10)$$

In geschlossener Form ist diese Gleichung nur mit großen Schwierigkeiten zu lösen, deshalb untersuchen wir zunächst die homogene Differentialgleichung:

$$d^2\vartheta/dx^2 + \vartheta_0' \cdot \beta \cdot \vartheta \cdot x^2 = 0. \qquad (11)$$

Um zu einer allgemeinen Lösung zu kommen, muß man noch die partikulare Lösung der vollständigen Differentialgleichung hinzunehmen. Diese partikulare Lösung ergibt sich sofort zu $\vartheta = -1/\beta$. Die Lösung der homogenen Differentialgleichung wird nach der Methode der Potenzreihen durchgeführt.

$$\text{Ansatz: } \vartheta = a_0 + a_1 \cdot x^4 + a_2 \cdot x^8 + a_3 \cdot x^{12} + a_4 \cdot x^{16} \cdots$$
$$\text{Daraus: } \vartheta'' = 12 a_1 \cdot x^2 + 56 \cdot a_2 \cdot x^6 + 132 \cdot a_3 \cdot x^{10} + 240 \cdot a_4 \cdot x^{14} \cdots$$

Nach Einführung dieser Ausdrücke in die Differentialgleichung und Nullsetzung aller Koeffizienten von x^n erhalten wir die Bestimmungsgleichungen für die Koeffizienten a_n:

$$a_1 = -1/12 \cdot \vartheta_0' \cdot \beta \cdot a_0 = -1/12 \cdot \vartheta_0' \cdot \beta \cdot a_0$$
$$a_2 = -1/56 \cdot \vartheta_0' \cdot \beta \cdot a_1 = +1/56 \cdot 12) \cdot (\vartheta_0' \cdot \beta^2)^2 a_0$$
$$a_3 = -1/132 \cdot \vartheta_0' \cdot \beta \cdot a_2 = -1/(12 \cdot 56 \cdot 132) \cdot (\vartheta_0' \cdot \beta)^3 \cdot a_0$$
$$a_4 = -1/240 \cdot \vartheta_0' \cdot \beta \cdot a_3 = +1/(12 \cdot 56 \cdot 132 \cdot 240) \cdot (\vartheta_0' \cdot \beta)^4 a_0$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots$$

Die vollständige Lösung der Differentialgleichung ergibt sich somit zu:

$$\vartheta = -1/\beta + a_0 (1 - x^4/12 \cdot \vartheta_0' \beta + x^8/672 \cdot \vartheta_0'^2 \cdot \beta^2 - x^{12}/88704 \cdot \vartheta_0'^3 \cdot \beta^3 \cdots).$$

Die Grenzbedingungen lauten wie früher:

$$\text{Für } x = 0 \quad \vartheta = \vartheta_0; \qquad \text{für } x = 1 \quad \vartheta = 0.$$

Daraus folgt:

$$\vartheta_0 = -1/\beta + a_0$$
$$0 = -1/\beta + a_0 (1 - 1/12\, \vartheta_0' \cdot \beta + 1/672 \cdot \vartheta_0'^2 \beta^2 \cdots)$$
$$a_0 = 1/(1 - 1/12\, \vartheta_0' \cdot \beta + 1/672 \cdot \vartheta_0'^2 \beta^2 - 1/88704 \cdot \vartheta_0'^3 \beta^3 + \cdots) \cdot \beta.$$

Die maximale Erwärmung ϑ_0 ergibt sich zu:

$$\vartheta_0 = \frac{1}{\beta}\left[\frac{1}{1 - 1/12\,\vartheta_0'\beta + 1/672\,\vartheta_0'^2\beta^2 - \cdots} - 1\right].$$

Die Lösung der Differentialgleichung lautet dann:

$$\vartheta = \vartheta_0 - (\vartheta_0 \cdot \beta + 1)\,(1/12 \cdot \vartheta_0' \cdot x^4 - 1/672 \cdot \beta \cdot \vartheta_0'^2 \cdot x^8 + \cdots).$$

Zweckmäßigerweise berechnet man die relative Temperaturverteilung $\vartheta/\vartheta_0 = f(x)$, wobei sich folgende Reihe ergibt:

$$\vartheta/\vartheta_0 = 1 - A_1 x^4 + A_2 x^8 - A_3 x^{12} + A_4 x^{16} \ldots \qquad (12)$$

Hierbei ist die maximale Erwärmung unter Berücksichtigung der Rückwirkung der Viskosität ϑ_0 folgendermaßen aus der Erwärmung ohne diesen Einfluß ϑ_0'' zu berechnen: ($\vartheta_0'' = \vartheta_0' \cdot 12$)

$$\vartheta_0 = \frac{1}{\beta}\left[\frac{1}{1 - \vartheta_0''\beta + \frac{3}{14}(\vartheta_0''\beta)^2 - \frac{3}{154}(\vartheta_0''\beta)^3 \ldots} - 1\right]. \qquad (13)$$

Die Koeffizienten A_n berechnen sich aus ϑ_0'' und β nach folgendem Schema:

$$\left.\begin{aligned} A_1 &= (\beta + 1/\vartheta_0) \cdot \vartheta_0'' \\ A_2 &= (\beta + 1/\vartheta_0) \cdot \vartheta_0''^2 \cdot (3/14) \cdot \beta = 3/14 \cdot (\beta \cdot \vartheta_0'') \cdot A_1 \\ A_3 &= (\beta + 1/\vartheta_0) \cdot \vartheta_0''^3 \cdot (3/154) \cdot \beta^2 = 1/11 \cdot (\beta \cdot \vartheta_0'') \cdot A_2 \\ A_4 &= (\beta + 1/\vartheta_0) \cdot \vartheta_0''^4 \cdot (3/3080) \cdot \beta^3 = 1/20 \cdot (\beta \cdot \vartheta_0'') \cdot A_3 \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned}\right| \qquad (14)$$

Wie sich leicht zur Kontrolle nachweisen läßt, geht bei $\beta = 0$ ϑ_0 in ϑ_0'' und A_1 in 1 über, so daß die Temperaturverteilung entsprechend dem früher untersuchten Fall wird.

Tabelle I

Abhängigkeit der maximalen Erwärmung ϑ_0 bei Berücksichtigung der veränderlichen Viskosität von der Erwärmung ϑ_0'' mit angenommen konstanter Viskosität (Gleichung 13)

$\vartheta_0'' \cdot \beta$	$\vartheta_0 \cdot \beta$	$\vartheta_0/\vartheta_0''$
0,00	0,000	1,000
0,10	0,1085	1,085
0,25	0,3115	1,242
0,40	0,5798	1,450
0,60	1,1145	1,858
0,80	2,0534	2,569
1,00	4,1156	4,116

Tabelle II

Koeffizienten A_n für die Reihe der Erwärmung mit Berücksichtigung der veränderlichen Viskosität mit $\beta = 0{,}10$ (Gleichung 14)

$\vartheta_0'' \cdot \beta$	A_1	A_2	A_3	A_4
0,00	1,0000	0,000	0,000	0,0000
0,10	1,0217	0,0219	0,0002	0,0000
0,25	1,0551	0,0565	0,0013	0,0000
0,40	1,0899	0,0934	0,0034	0,0001
0,60	1,1384	0,1461	0,0080	0,0002
0,80	1,1896	0,2039	0,0148	0,0006
1,00	1,2427	0,2663	0,0242	0,0012

In Tabellen I und II sind die Werte von $\vartheta_0\beta$ und $\vartheta_0/\vartheta_0''$ sowie die Koeffizienten A_1 bis A_4 für verschiedene Werte von $\vartheta_0''\beta$ zwischen 0 und 1 zusammengestellt. In Fig. 1 sind die Temperaturverteilungen mit diesen Werten der Koeffizienten berechnet. Man ersieht aus der graphischen Darstellung über das Rechnerische hinaus, daß die

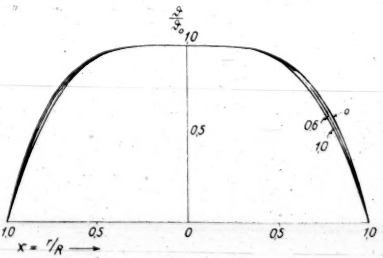


Fig. 1. Temperaturverteilung über den Kapillarquerschnitt bei verschiedenen Werten von $\beta \cdot \vartheta_0''$.

Berücksichtigung der Rückwirkung der Viskosität auf die Temperaturverteilung nur eine sehr geringe ist. Bei $\vartheta_0''\beta = 1$ und $x = 0{,}8$ ist dieser Unterschied nur 5,7o Proz. der maximalen Erwärmung. Bei den praktisch vorkommenden Werten von $\vartheta_0''\beta$, etwa 0,4–0,8 sind die Abweichungen noch viel geringer. Es handelt sich also hier um einen „Effekt zweiter Ordnung". Anders liegen die Verhältnisse bezüglich der

maximalen Erwärmung ϑ_0. Hier ist, wie Fig. 2 zeigt, eine sehr erhebliche Temperaturerhöhung gegenüber dem Fall mit konstanter Viskosität festzustellen. Schon bei $\vartheta_0'' \beta = 0{,}65$ ist die

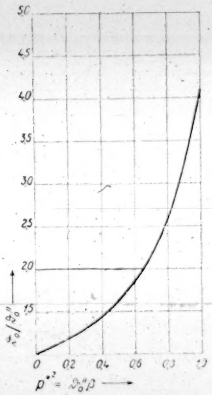


Fig. 2. Abhängigkeit der maximalen Erwärmung ϑ_0 von ϑ_0'', der Erwärmung ohne Berücksichtigung der Rückwirkung der veränderlichen Viskosität auf die Temperaturverteilung, bei verschiedenen Werten von $\beta \cdot \vartheta_0''$.

Erwärmung doppelt so groß, später steigt sie steil an.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Berücksichtigung der Rückwirkung der Viskosität auf die Temperaturverteilung sich im wesentlichen in einer starken Vermehrung der Erwärmung unter praktisch ungeänderter Temperaturverteilung äußert.

III. Berechnung des Geschwindigkeitsprofils

Ausgehend von der berechneten Temperaturverteilung, der eine Viskositätsverteilung über die Temperaturabhängigkeit der Viskosität zugeordnet ist, kann man das Geschwindigkeitsprofil leicht auf folgender Weise berechnen:

Die Temperaturfunktion der Viskosität war angenommen zu:

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{-\beta\vartheta} \tag{3}$$

Nach dem Newtonschen Gesetz ist:

$$\left.\begin{aligned} -\tau_R \cdot x &= (dv/dr) \cdot \eta \\ &= (dv/dr) \cdot \eta_0 \cdot e^{-\beta(1-x^4)\vartheta_0}. \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Hierbei vernachlässigen wir die Verzerrung der Temperaturverteilung durch die Rückwirkung der Viskosität, welche eben als sehr klein berechnet wurde. Das Geschwindigkeitsprofil ergibt sich zu:

$$v_0 - v = R \cdot \tau_R/\eta_0 \int_0^1 x \cdot e^{-\beta(1-x^4)\vartheta_0} dx. \tag{16}$$

Dieses Integral führt bei geschlossener Behandlung zu einer unendlichen Reihe, weil unter Einführung der neuen Veränderlichen $\beta \cdot \vartheta_0 x^4 = z$ man auf das Integral $\int z^{1/4} e^z dz$ kommt. Es ist daher zweckmäßig, sofort $e^{\beta\vartheta_0 x^4}$ in eine Reihe zu entwickeln, welche sich leicht elementar integrieren läßt:

$$v_0 - v = (R \cdot \tau_R/\eta_0) \cdot e^{-\beta\vartheta_0}\left(x^2/2 + \beta \cdot \vartheta_0 x^6/6 + (\beta\vartheta_0)^2 x^{10}/20 \ldots\right).$$

Unter Einführung der Grenzbedingungen:

$$x = 0 \quad v = v_0; \quad x = 1 \quad v = 0$$

erhalten wir nach entsprechender Kürzung und Einführung von v_0', der maximalen Geschwindigkeit bei konstanter Viskosität, vermöge der Beziehung:

$$\left.\begin{aligned} v_0' &= R \cdot \tau_R/2\,\eta_0 \\ v/v_0' &= 1 - x^2 + 1/3 \cdot (\beta\vartheta_0)(1 - x^6) \\ &\quad + 1/10\,(\beta\vartheta_0)^2 (1 - x^{10}) \ldots \end{aligned}\right\}$$

Um das Geschwindigkeitsprofil in dimensionsloser Darstellung: $v/v_0 = f(x)$ zu bekommen, rechnen wir zunächst v_0/v_0' aus:

$$\left.\begin{aligned} v_0/v_0' = 1 &+ (\beta\vartheta_0)/3 + (\beta\vartheta_0)^2/10 \\ &+ (\beta\vartheta_0)^3/42 + (\beta\vartheta_0)^4/216 \ldots \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Das endgültige Geschwindigkeitsprofil hat die Formel:

$$v/v_0' = 1 - a_1 x^2 + a_2 x^6 - a_3 x^{10} - a_4 x^{14} \ldots \tag{18}$$

Die Koeffizienten a_n berechnen sich nach dem Schema:

$$\left.\begin{aligned} a_1 &= v_0'/v_0 & a_3 &= (v_0'/v_0)\,(\beta\vartheta_0)^2/10 \\ a_2 &= (v_0'/v_0) \cdot (\beta\vartheta_0)/3 & a_4 &= (v_0'/v_0)\,(\beta\vartheta_0)^3/42 \\ \ldots\ldots\ldots & & \ldots\ldots\ldots & \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Die Wirkung der Erwärmung besteht in der Erhöhung der maximalen Geschwindigkeit v_0 und in einer Verflachung des Geschwindigkeitsprofils, welche in Fig. 3 für den Fall $\beta\vartheta_0'' = 0{,}4$ berechnet wurde. Die Abhängigkeit von v_0/v_0' vom Werte von $\beta\vartheta_0''$ ist aus Fig. 4 und Tabelle III zu ersehen. Auch hier ist das wesent-

liche die Erhöhung der maximalen Geschwindigkeit, weniger die Änderung des Profils, wenn auch diese Änderung größer als die Änderung der Temperaturverteilung ist.

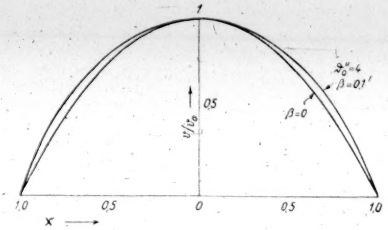


Fig. 3. Geschwindigkeitsprofil für die kapillare Strömung im Falle konstanter Viskosität und für $\beta\cdot\vartheta_0''=0{,}4$.

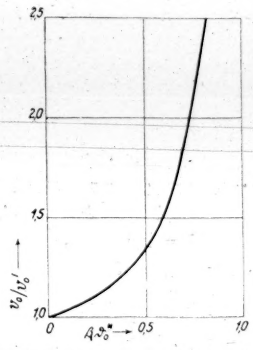


Fig. 4. Abhängigkeit der maximalen Geschwindigkeit v_0 von v_0', derjenigen ohne Berücksichtigung der veränderlichen Viskosität, bei verschiedenen Werten von $\beta\cdot\vartheta_0''$.

Tabelle III

Abhängigkeit des Verhältnisses der maximalen Geschwindigkeit v_0 zu v_0' (Geschwindigkeit bei angenommen konstanter Viskosität) als Funktion von $\vartheta_0''\cdot\beta$. (Gleichung 17)

$\vartheta_0''\cdot\beta$	0,00	0,10	0,25	0,40	0,60	0,80	1,00
v_0/v_0'	1,0000	1,0374	1,1139	1,2316	1,536	2,395	>7

IV. Berechnung der Viskosität

Um die Änderung des Viskosität infolge der Wärmeentwicklung in der Kapillare zu berechnen, gehen wir zunächst von der berechneten Temperaturverteilung $\vartheta=\vartheta_0\cdot f(x)$ aus. Unter Annahme der Exponentialfunktion für die Temperatur-Viskositätskurve bekommen wir dann die Abhängigkeit der Viskosität vom Radiusverhältnis x:

$$\eta_l=\eta_{l0}\cdot e^{\beta\vartheta_0 f(x)\beta}. \qquad (20)$$

Die bekannte (9) Formel, um das Strömungsvolumen Q oder das mittlere Geschwindigkeitsgefälle D zu berechnen lautet:

$$D=4Q/\pi\cdot r^3=4/\tau_R^3\int_0^{\tau_R}\tau^2\cdot f(\tau)\cdot d\tau\,. \qquad (21)$$

Diese Formel läßt sich so umformen, daß die gemessene Viskosität $\eta_l'=\tau_R/D$ als Funktion von x erscheint:

$$1/\eta_l'=4\int_0^1 x^2\cdot\frac{f(\tau)}{\tau_R}\,dx\,.$$

Nun ist nach dem Newtonschen Gesetz $f(\tau)=\tau/\eta_l=\left(\frac{\tau_R}{\eta_{l0}}\right)xe^{\beta\vartheta_0 f(x)}$, führt man diese Beziehung in das Integral ein und bezeichnet η_l'/η_{l0} mit Y, so erhält man schließlich:

$$1/Y=4\cdot\int_0^1 x^3e^{\beta\cdot\vartheta_0\cdot f(x)}\cdot dx\,. \qquad (22)$$

Es kommt jetzt darauf an, welche Funktion als $f(x)$ eingesetzt wird. Die vorgegebene Rechnung gilt streng im Gültigkeitsbereich der Exponentialformel. Wenn wir in erster Näherung die Rückwirkung der veränderlichen Viskosität auf die Temperaturverteilung vernachlässigen, dann können wir die früher als nullte Näherung bezeichnete Lösung einsetzen. Eine bessere Näherung erhält man, wenn die als erste Näherung bezeichnete Lösung, welche diese Rückwirkung berücksichtigt, benutzt. Dieses bezeichnen wir als zweite Näherung.

Erste Näherung. Die Temperaturfunktion in nullter Näherung lautete:

$$\vartheta=\vartheta_0(1-x^4)\,. \qquad (8)$$

Führen wir sie in das Integral für $1/Y$ ein, so erhalten wir:

$$1/Y=4\int_0^1 x^3e^{\beta\vartheta_0(1-x^4)}\,dx\,.$$

Dieses Integral ergibt nach der Substitution $-\beta\vartheta_0\cdot x^4=z$:

$$1/Y=-1/(\beta\cdot\vartheta_0)\,e^{\beta\vartheta_0}\,|e^{-\beta\vartheta_0x^4}\,|_0^1\,.$$

Nach Einsetzung der Grenzbedingungen und Ordnung erhält man

$$Y = \beta \cdot \vartheta_0/(e^{\beta\vartheta_0} - 1) \approx 1 - \beta\vartheta_0/2. \quad (23)$$

Dieses ist die gewünschte Lösung für die Abnahme der Viskosität mit der Schubspannung bzw. dem Geschwindigkeitsgefälle, welche nach den früheren Ausführungen in dem Ausdruck für ϑ_0 enthalten ist (vgl. Tabelle I). Man sieht, daß für $\beta = 0$, also beim Fehlen einer Temperaturabhängigkeit der Viskosität der Effekt 0 wird, oder $Y = 1$ ist. Die weitere Diskussion wird nach Durchführung der Rechnung für die zweite Näherung gegeben.

Zweite Näherung. Die Berechnung der Temperaturverteilung mit Berücksichtigung der Rückwirkung der veränderlichen Viskosität hat folgende Funktion für $f(x)$ ergeben:

$$\left.\begin{aligned} f(x) = 1 - A_1 \cdot x^4 + A_2 \cdot x^8 \\ - A_3 \cdot x^{12} + A_4 \cdot x^{16} \cdots \end{aligned}\right\} \quad (12)$$

Die geschlossene Integration des Integrals, wenn man diesen Exponenten einführt, stößt auf sehr große Schwierigkeiten. Wenn man nach Trennung der zwei ersten Glieder der Potenzreihe den übrigen Ausdruck wieder als Reihe entwickelt, erhält man nach Integration nur eine schlechte Konvergenz. Dieses beides führte zur Anwendung der graphischen Integration des folgenden Integrals für festgesetzte Punkte des Wertes von $\beta \cdot \vartheta_0''$:

$$1/Y = 4 \cdot \int_0^1 x^3 \cdot e^{\beta\vartheta_0(1 - A_1x^4 + A_2x^8 + A_3x^{12} + A_4x^{16})} dx. \quad (24)$$

Die dazu notwendigen Werte von ϑ_0 und die Koeffizienten A_n können aus den Tabellen I und II entnommen werden.

Tabelle IV

Strukturviskosität (Faktor Y) nach der graphischen Integration des genauen Ausdruckes als Funktion von $\vartheta_0'' \cdot \beta$

$\vartheta_0'' \cdot \beta$	0,00	0,10	0,25	0,40	0,60	0,80	1,00
Y	1,000	0,948	0,852	0,749	0,553	0,321	0,078

Direkte Lösung der Differentialgleichung. Eine geschlossene Lösung der Differentialgleichung (6) läßt sich nicht angeben, dagegen kann man graphische Verfahren mit Erfolg anwenden. Zu diesem Zweck formen wir die Gleichung um in:

$$d^2(\vartheta/\vartheta_0'')/dx^2 = -12 \cdot e^{\vartheta_0''\beta\vartheta/\vartheta_0''} \cdot x^2. \quad (25)$$

Unter Einführung von $\vartheta/\vartheta_0'' = y$ und $\vartheta_0'' \cdot \beta = k$ geht diese Gleichung in folgende, für die graphische Behandlung bequeme Form über:

$$y'' = -12 \cdot e^{ky} \cdot x^2. \quad (26)$$

Hierbei ist k ein Parameter gleich $\vartheta_0'' \cdot \beta = 0{,}6$. Wir wenden jetzt das Verfahren von Thomson zur graphischen Lösung von Differentialgleichungen zweiter Ordnung nach der Methode der Krümmungskreise an. Unter Einführung von $\varphi = \operatorname{arctg} y'$ berechnet man den Krümmungsradius zu:

$$\varrho = e^{-ky}/(12\, x^2 \cdot \cos^3\varphi). \quad (27)$$

Die graphische Aufzeichnung der nach der Vorschrift gewonnenen Kurve ergab praktisch denselben Wert von $\vartheta_0/\vartheta_0''$ von 1,87, wie der durch die rechnerische Auswertung in Tabelle I gewonnen wurde. Damit wird bewiesen, daß auch bei der Lösung der vollständigen Differentialgleichung, ohne Anwendung von Näherungen, man auch bei diesem verhältnismäßig hohen Wert von $\beta \cdot \vartheta_0''$ trotzdem weitgehend denselben Wert, wie bei dem eingeschlagenen Näherungsverfahren bekommt. Es muß hervorgehoben werden, daß, wie später ersichtlich ist, der Gültigkeitsbereich der hydrodynamischen Rechnung nur bis etwa $\beta \cdot \vartheta_0'' = 0{,}5$ geht, bis dahin kann die Näherung also sehr gut gebraucht werden.

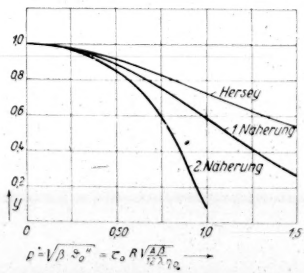


Fig. 5. Verschiedene Näherungen für die Abhängigkeit der Viskosität (Faktor Y) vom reduzierten Druck p^* (Strukturviskosität).

In Fig. 5 sind die verschiedenen Annäherungen an die „Strukturviskosität", also die Viskositätsabnahme mit steigender Schubspannung infolge Erwärmung beim Strömen in der Kapillare als Funktion des „reduzierten" Druckes $p^* = \sqrt{\beta\vartheta_0''}$ (vgl. unten) zusammengefaßt.

Hersey hat auf eine etwas verschiedene Integrationsart mit der folgenden Näherung an die Temperatur-Viskositätskurve einen Ausdruck für Y abgeleitet:

$$\eta = a/(b - \vartheta). \tag{28}$$

Sein Ausdruck, umgerechnet auf die hier eingeführten Bezeichnungen, lautet:

$$\beta^* = \sqrt{8/3}\sqrt{(1-Y)/Y}. \tag{29}$$

Unter Annahme passender Y-Werte läßt sich $\beta^* = f(Y)$ berechnen. Diese Kurve ist ebenfalls in Fig. 5 eingetragen. Auch die als erste Näherung bezeichnete Kurve, welche nach Gleichung 23 gerechnet wurde, ist eingezeichnet, ohne auf die veränderliche Viskosität Rücksicht zu nehmen, indem ϑ_0'' statt ϑ_0 aus Tabelle I eingesetzt wird. Man sieht den erheblichen Einfluß der Rückwirkung der veränderlichen Viskosität auf die Temperaturverteilung aus den Abweichungen zwischen der ersten und zweiten Näherung. Die Ableitungen gelten einigermaßen streng im Gebiete der Gültigkeit der Exponentialformel für die Temperaturabhängigkeit der Viskosität, also bis etwa $Y = 1/2$ oder $\vartheta_0'' \cdot \beta = 0{,}6$. Bei größeren Effekten wird aus diesen Gründen die berechnete Viskositätsabnahme größer als die gemessene sein.

V. Diskussion der Resultate

Nachdem jetzt das Resultat der hydrodynamischen Rechnung vorliegt, kann man zu weiteren Schlußfolgerungen, insbesondere zur Frage, wann eine Viskositätsabnahme eintritt, übergehen. Zunächst betrachten wir die als maßgebend für den Effekt auftretende Variable

$$\beta \cdot \vartheta_0'' = A \cdot \beta \cdot \tau_R^2 \cdot R^2/12\,\lambda\eta_0. \tag{30}$$

Nach dem Newtonschen Gesetz kann man $\tau_R/\eta = D$ setzen oder auch $(\tau_R/\eta)_0 \cdot Y = D$. Andererseits ist die pro cm³ vernichtete Leistung N wie eingangs erwähnt: $N = \tau_R \cdot D$. Hierbei ist der Inhalt der Kapillaren in cm³ einzusetzen. Man kann daher die Variable $\beta \cdot \vartheta_0''$ als Maß für die Leistung pro cm³ Kapillareninhalt betrachten:

$$\beta \cdot \vartheta_0'' = R^2 \cdot A \cdot N \cdot \beta \cdot Y/12\,\lambda = Y \cdot N^*. \tag{31}$$

Diese Variable hat den Nachteil, daß sie ihrerseits von Y abhängig ist, man kann aber die vorliegende Kurve $Y = f(\beta \cdot \vartheta_0'')$ leicht in die Kurve $Y = f(A \cdot N \cdot \beta/12\,\lambda) = f(N^*)$ rechnerisch-graphisch überführen. Diese neue Variable hängt außer von der Leistung N nur noch von β und der Wärmeleitfähigkeit λ, nicht aber von der jeweiligen Viskosität ab (vgl. Fig. 6). Bei verschiedenen Flüssigkeiten unterscheidet sich die Wärmeleitfähigkeit nur wenig voneinander, außerdem ist sie oft nur ungenau bekannt. Die Temperaturkoeffizienten der Viskosität β kann

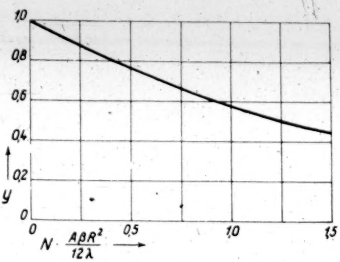


Fig. 6. Abhängigkeit der Viskosität (Faktor Y) von der Leistung in der Kapillare N^*.

man auch in erster Näherung als konstant annehmen, wobei ein Wert von $\beta = 0{,}1$ geeignet erscheint. Wenn man außerdem noch einen bestimmten Kapillarradius betrachtet, dann hängt die entscheidende Variable nur noch von der Leistung N ab. Hier wie auch bei den folgenden Rechnungen setzen wir die Abmessungen der bei den Versuchen benutzten Kapillare ein: $R = 0{,}02288$ cm und $L = 2{,}740$ cm. Wir berechnen dann diejenige Leistung N, welche zu einem Absinken der Viskosität um 5 Proz., also zu $Y = 0{,}95$ führt. Aus Kurve 6 ergibt sich N^*: $N^* = 0{,}10$; also die erforderliche Leistung N zu:

$$\left.\begin{aligned} N &= 12 \cdot \lambda \cdot N^*/R^2 \cdot A \cdot \beta \\ &= 2{,}88 \cdot 10^8\,\mathrm{erg/sec \cdot cm^3} = 28{,}8\,\mathrm{Watt/cm^3} \end{aligned}\right\} \tag{32}$$

Die Wärmeleitfähigkeit λ ist zu

$$3 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{cal/^\circ C\,cm \cdot sec}$$

angenommen worden. Der Inhalt der benutzten Kapillare V beträgt $45 \cdot 10^{-4}$ cm³. Aus beiden Werten folgt die Wärmeleistung q_2 in der Kapillare, welche zu einer Absenkung der Viskosität um 5 Proz. führt:

$$q_2 = A \cdot N \cdot V = 6 \cdot \pi \cdot \lambda \cdot L = 0{,}0310\,\mathrm{cal/sec}. \tag{33}$$

In der Fließkurvendarstellung bedeutet die konstante Leistung N dasselbe wie $\tau_R \cdot D = \mathrm{const} = 2{,}88 \cdot 10^8$ oder in dem benutzten doppellogarithmischen Maßstabe eine unter 45° abfallende Gerade, welche in linearen Koordinaten eine Hyperbel $D = \mathrm{const}/\tau_R$ darstellt. Diese Grenze für das Auftreten der durch Erwärmung bedingten Strukturviskosität ist in Fig. 8 eingetragen, wo auch die experimentellen Kurven enthalten sind. Man ersieht

daraus, daß die theoretisch berechnete Grenze gut mit den Versuchen übereinstimmt.

Die entwickelte hydrodynamische Rechnung wurde unter einer Reihe von Annahmen durchgeführt, welche die tatsächliche Erscheinung nicht in allen Punkten zu erfassen gestatten. Zunächst ist der räumliche Anlaufvorgang außer acht gelassen. In diesem Teil der Kapillare ist die Gesamterwärmung geringer als in dem Teil, in welchem der stationäre Zustand in bezug auf die Länge erreicht wird. Dieses hat zur Folge, daß der berechnete Effekt größer als der gemessene wird. Der zeitliche Anlaufvorgang kann durch längere Versuche erfaßt werden, er kommt aber, wie experimentell gefunden wurde, nicht in Betracht: die Meßwerte bleiben auch bei längerer Versuchsdauer ungeändert. Die Viskosität hängt ferner vom hydrostatischen Druck im Sinne einer starken Viskositätserhöhung bei steigendem Druck ab. Dieses wurde hier nicht berücksichtigt, führt aber zu einer Verminderung des Effektes gegenüber der Theorie.

VI. Energetische Rechnung

Die hydrodynamische Rechnung geht von der Annahme einer stationären Strömung aus, ohne zu untersuchen, ob die für das Aufrechterhalten dieser Strömung notwendige Energie unter den gegebenen Bedingungen auftreten kann oder nicht. Hier kann grundsätzlich die energetische Rechnung helfen, indem bei Annahme eines adiabatischen Zustandes die obere Grenze der Erwärmung bzw. der Wärmeleistung in der Kapillare berechnet wird. Tatsächlich müssen die beobachteten Werte der Erwärmung stets unterhalb der so berechneten bleiben, weil ein Teil der Wärme an die Kapillarwand abgegeben wird. Bei dieser Theorie gibt es drei Möglichkeiten, die Rechnung zu gestalten: erstens kann man auf Grund der hydrodynamischen Theorie die mittlere Austrittstemperatur ϑ_m und daraus die in der Flüssigkeit enthaltene Wärmemenge q_1 berechnen; zweitens hat man auf Grund der vorangehenden Rechnung die an die Kapillarwand abgegebene Wärmemenge, die wir hier mit q_2 bezeichnen wollen; drittens kann man unter Annahme des adiabatischen Zustandes die mittlere Temperaturerhöhung und die Wärmeleistung q_3 berechnen.

A. Berechnung der mittleren Austrittstemperatur

Wir legen in erster Näherung die Temperaturverteilung ohne Rückwirkung der veränderlichen Viskosität zugrunde, wenn auch die maximale Temperaturerhöhung aus Tabelle I mit dieser Korrektur eingesetzt wird. Dieses Vorgehen hat sich, wie schon früher gezeigt wurde, gut bewährt. Die mittlere Austrittstemperatur berechnen wir aus:

$$\vartheta_m \cdot D = \int \vartheta \cdot dD = 4 \cdot \frac{\tau_R}{\iota_{l0}} \vartheta_0 \int_0^1 x^3 (1 - x^4) \cdot e^{\beta \vartheta_0 (1 - x^4)} dx. \tag{34}$$

Die Integration dieses Ausdruckes ist ohne weiteres möglich, sie ergibt:

$$\vartheta_m \cdot D = \frac{\tau_R}{\beta \iota_{l0}} \left[\left(1 - \frac{1}{\beta \vartheta_0} \right) e^{\beta \vartheta_0} - \frac{1}{\beta \vartheta_0} \right].$$

Unter Einführung von $Y = \tau_R'' D \cdot \iota_{l0}$ nach Gleichung 23 ergibt sich schließlich

$$\vartheta_m = \vartheta_0 \left[\frac{e^{\beta \vartheta_0}}{e^{\beta \vartheta_0} - 1} - \frac{1}{\beta \vartheta_0} \right] \approx \frac{1}{2} \vartheta_0 \left(1 + \frac{1}{3} \beta \vartheta_0 \right). \tag{35}$$

Auf Grund dieser mittleren Austrittstemperatur kann man, wie unten gezeigt wird, die zu erwartende Viskositätserniedrigung, also Y berechnen, wobei die exponentielle Viskositätstemperaturkurve zugrunde gelegt wird. Die so berechneten Werte stimmen gut mit der genauen hydrodynamischen Theorie überein, trotzdem es sich bei der mittleren Austrittstemperatur um einen Mittelwert handelt, während die hydrodynamische Rechnung die verschiedene Temperaturverteilung berücksichtigt. Aus ϑ_m berechnet sich q_1 die Wärmemenge, welche von der Flüssigkeit abgeführt wird, zu:

$$\left.\begin{aligned} q_1 &= c \cdot \varrho \cdot \vartheta_m \cdot Q \text{ cal sec} \\ &= c \cdot \varrho \cdot \vartheta_m \left(\frac{\pi R^4}{8 \cdot L \cdot \eta_0} \right) \cdot \frac{p}{Y} \end{aligned}\right\} \tag{36}$$

Die Zahlenrechnung wird später zum Vergleich durchgeführt.

B. Berechnung der an die Kapillarwand abgegebene Wärme

In der vorangehenden Rechnung wurde die zum ersten Auftreten der Strukturviskosität infolge Erwärmung notwendige Wärmeleistung berechnet. In der gleichen Weise läßt sich bei beliebigen Strömungsverhältnissen die an der Kapillarwand, bei Annahme eines in der Längsrichtung stationären thermischen Zustandes, abgegebene Wärmemenge finden; sie beträgt:

$$q_2 = 12 \cdot \pi \cdot \lambda \, (N^* \beta) \cdot L. \qquad (37)$$

Unter den gewählten Abmessungen der Kapillare und von β ergibt sich q_2 einfach zu:

$$q_2 = 0{,}310 \cdot N^* \text{ cal sec}. \qquad (38)$$

N^* kann aus Kurve 6 für jeden Wert von Y bzw. indirekt für jeden Druck p abgegriffen werden. Die Zahlenrechnung wird später gegeben.

C. Adiabatische Rechnung

Diese Rechnung ist wohl zuerst von Hersey (6) durchgeführt worden. Man berechnet zunächst die in der Flüssigkeit enthaltene Wärmemenge, welche bei der Erwärmung auf ϑ_m verbraucht wird (vgl. Gleichung 30). Dann ist die Wärmeleistung, welche diese Erwärmung hervorbringt, gegeben durch die Reibungsleistung in der Kapillare:

$$q_3 = A \cdot \tau_R \cdot D \cdot V = A \cdot \tau_R \cdot D \cdot \pi \cdot R^2 \cdot L. \qquad (39)$$

Beim Vorhandensein eines adiabatischen Zustandes sind beide Wärmemengen gleich; die ganze Reibungsleistung findet sich in der Flüssigkeit wieder:

$$\left.\begin{aligned} q_3 &= \pi \cdot R^3 \cdot D \cdot c \cdot \varrho \cdot \vartheta_m \, 4 \\ &= A \cdot \tau_R \cdot D \cdot R^2 \cdot L \cdot R \cdot p \, 2 \cdot L \end{aligned}\right\} \qquad (40)$$

Nach entsprechender Kürzung ergibt sich die mittlere Austrittstemperatur ϑ_m und die Wärmeleistung q_3 zu:

$$\vartheta_m = 2 \, A \cdot p / c \cdot \varrho \qquad (41)$$

$$q_3 = 2 \cdot A \cdot p \cdot Q \text{ cal sec} = A \cdot \left(\frac{\pi R^4}{4 L \eta_0}\right) \cdot \frac{p^2}{Y}. \qquad (42)$$

Wie schon erwähnt, kann man aus der mittleren Austrittstemperatur unter Benutzung der exponentiellen Viskositätstemperaturkurve die nach der adiabatischen Rechnung zu erwartende Viskositätsabnahme wie folgt berechnen:

$$Y = e^{-\beta \vartheta_m} = e^{-\beta \, 2 \, p / c \varrho} = e^{-C \cdot p}. \qquad (43)$$

Die nach den drei verschiedenen Rechnungen berechneten mittleren Austrittstemperaturen und Wärmeleistungen sind in Tabelle V zusammengestellt. Es ist ohne weiteres klar, daß aus energetischen Gründen stets die Gleichung erfüllt sein muß:

$$q_3 \geq q_1 + q_2. \qquad (44)$$

Wenn aber die Gültigkeit dieser Gleichung nicht mehr gewährleistet ist, gilt die angegebene hydrodynamische Gleichung aus energetischen Gründen nicht mehr.

D. Vergleich der Wärmemengen

Aus Tabelle V folgt, daß, wie auch in Fig. 7 graphisch dargestellt ist, die Ungleichung bis zu einem Wert von $\beta \vartheta_0'' = 0{,}50$ bzw. zu $\beta \vartheta_0'' = 0{,}7$ erfüllt ist. Dieses entspricht einem Wert von $Y = 0{,}07$, also die hydrodynamische Theorie gilt bei einem Abfall der Viskosität um ein Drittel des Wertes bei kleinen Schubspannungen. Darüber hinaus schmiegt sich die Kurve derjenigen des adiabatischen Strömens an. Der Übergang muß stetig erfolgen, so daß

Tabelle V.

Wärmeleistungen in cal sec, berechnet für den Versuch mit dem Normalöl PTR. 1940.12. q_1 die Wärmeleistung in der Flüssigkeit bei Wärmegleichgewicht; q_2 die an die Kapillare abgegebene Wärmeleistung; q_3 die adiabatische Wärmeleistung als Funktion des reduzierten Druckes p^* bzw. $\vartheta_0'' \cdot \beta$

$\vartheta_0'' \cdot \beta$	p^*	q_1	q_2	$q_1 + q_2$	q_3	q_2 / q_1	q_3
0,00	0,000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		1,000
0,10	0,316	0,0058	0,0327	0,0385	0,0585	5,650	0,850
0,25	0,500	0,0200	0,0911	0,1201	0,162	4,550	0,750
0,40	0,632	0,0830	0,1052	0,2482	0,291	1,265	0,665
0,60	0,776	0,274	0,368	0,642	0,480	1,342	0,574
0,80	0,895	1,148	0,771	1,919	0,670	0,672	0,402
1,00	1,000	12,78	3,98	16,76	0,910	0,312	0,238

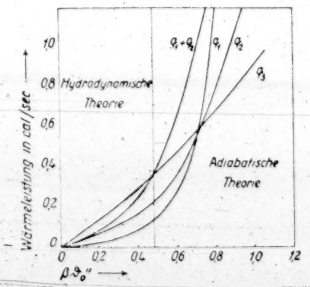


Fig. 7. Vergleich der verschiedenen Wärmeleistungen beim Versuch mit dem Normalöl. Vgl. Tabelle V. Abgrenzung der Gültigkeit der verschiedenen Theorien.

der Gültigkeitsbereich der hydrodynamischen Theorie nur näherungsweise durch diese berechnete Grenze gegeben ist. In Tabelle V ist außerdem noch die an die Kapillare abgeführte Wärme im Vergleich zur Gesamtwärme bei Annahme der hydrodynamischen Theorie angeführt. Ihr Anteil nimmt mit höheren Schubspannungen stark ab.

Somit hat uns die energetische Rechnung eine klare Abgrenzung der Gültigkeit der hydrodynamischen Theorie gegeben, man kann jetzt zur Frage der praktischen Anwendung der ganzen Theorie übergehen.

VII. Praktische Ausführung der Rechnung

Die vorangehende Rechnung hat gezeigt, daß man die hydrodynamische Theorie nur bis zu einem Wert von $\beta \cdot \vartheta_0'' = 0{,}50$ anwenden darf. Aus der Tabelle VI ist zu entnehmen, daß in diesem Bereiche jede der ausgeführten Berechnungen der Abhängigkeit $Y = f(\beta \cdot \vartheta_0'')$ mit ausreichender Genauigkeit gilt. Hat man einen

Tabelle VI

Vergleich der Y-Werte, berechnet nach verschiedenen Methoden:
Y_1 – nach der graphischen Integration.
Y_2 – aus $\beta \cdot \vartheta_0$ nach Tabelle I und Gleichung (23)
Y_3 – aus der berechneten mittleren Austrittstemperatur Gleichung (35) und (43)
in Abhängigkeit von $\vartheta_0'' \cdot \beta$ bzw. vom reduzierten Druck $p^* = \sqrt{\vartheta_0'' \cdot \beta}$

$\vartheta_0'' \cdot \beta$	p^*	Y_1	Y_2	Y_3
0,00	0,000	1,000	1,000	1,000
0,10	0,316	0,948	0,948	0,948
0,25	0,500	0,852	0,852	0,850
0,40	0,632	0,749	0,740	0,728
0,60	0,776	0,553	0,542	0,530
0,80	0,895	0,321	0,303	0,257
1,00	1,000	0,078	0,068	0,038

praktischen Fall, wobei folgende Größen gegeben sein müssen: Kapillarabmessungen, R und L; Viskosität der Flüssigkeit bei normaler Strömung η_0 und ihr Temperaturkoeffizient β, ihre spezifische Wärme c, Dichte ϱ und Wärmeleitfähigkeit λ, so berechnet man zunächst die Größe $\beta \vartheta_0''$ in Abhängigkeit vom Druck p in Atm.

$$\beta \cdot \vartheta_0'' = (A \cdot \beta \cdot R^4 / 48\, \lambda \eta_0 L^2) \cdot p^2 \cdot 10^{12}. \qquad (45)$$

Bequemer ist die Handhabung des „reduzierten Druckes p^*":

$$p^* = \sqrt{\beta \cdot \vartheta_0''} = \left(\frac{R^2}{L}\sqrt{\frac{A\beta}{48\,\lambda\eta_0}}\right) \cdot p \cdot 10^6. \qquad (46)$$

Für bestimmte Drucke p lassen sich aus den so berechneten p^* und Tabelle I bzw. Fig. 2 die zugehörigen Werte von $\beta \vartheta_0$ abgreifen. Die Werte von Y kann man entweder aus Fig. 5 entnehmen oder aus $\beta \cdot \vartheta_m$ nach der Exponentialform berechnen (Fig. 2):

$$Y = e^{-\beta \vartheta_m}. \qquad (47)$$

Andererseits berechnet man nach der energetischen Rechnung Y nach der bereits angegebenen Formel zu:

$$Y = e^{-\beta A p / c \varrho} = e^{-C \cdot p}. \qquad (43)$$

Beide Werte von Y trägt man als Funktion von p in Atm. auf und zieht zwischen ihnen eine glatte Kurve durch: dieses ist die theoretische Erwartung.

Das Auftreten einer Strukturviskosität überhaupt kann man leicht aus der früher mitgeteilten Formel berechnen (5 Proz. Abfall)

$$N_{5\%} = 12 \cdot \lambda \cdot 0{,}1 / A \cdot \beta \cdot R^2, \qquad (32)$$

welche für eine gegebene Kapillare nur noch von β abhängig ist.

Bei einem Viskositätsabfall entsprechend der Gültigkeit der hydrodynamischen Theorie, also $Y \simeq 0{,}67$, ist $N^* = 0{,}75$. Die entsprechende Formel für diese Leistung lautet:

$$N_{1/3} = 12 \cdot \lambda \cdot 0{,}75 / A \cdot \beta \cdot R^2. \qquad (48)$$

Setzt man als Mittelwerte:

$$\lambda = 3 \cdot 10^{-4}\ \text{cal/cm sec °C}, \quad \beta = 0{,}10$$

und

$$A = 2{,}39 \cdot 10^{-8}\ \text{cal/erg}$$

ein, so bekommt man:

$$N_{1/3} = 0{,}113 / R^2\ \text{Watt/cm}^3. \qquad (49)$$

Andererseits ist die Schubspannung, bei welcher dasselbe Y infolge adiabatischer Erwärmung erreicht wird gegeben durch:

$$\tau_{1/3} = (ln\, 1{,}5)/2\,(R \cdot c \cdot \varrho / A \cdot \beta \cdot L) \qquad (50)$$

Setzt man auch hier die Mittelwerte ein, so bekommt man ($c = 0{,}40$ cal/g, $\varrho = 0{,}90$ g/cm³):

$$\tau_{1/3} = 3{,}05 \cdot 10^7 \cdot R / L\ \text{dyn/cm}^2 \qquad (51)$$

Diese beiden Beziehungen $N_{1/3}$ und $\tau_{1/3}$ begrenzen nach höheren Schubspannungen und Geschwindigkeitsgefällen hin die Gültigkeit der hydrodynamischen Theorie. Beide Grenzen sind außer von den Abmessungen der Kapillare von den thermischen Daten der Flüssigkeit abhängig, so daß hier eher Übergangsbereiche als feste Grenzen angegeben werden können.

Bekanntlich ist bei der Fließkurvendarstellung die Dimensionierung der Kapillare gleichgültig, vorausgesetzt, daß L/R genügend groß ist. Bei diesen Grenzen ist dieses nicht der Fall.

N_{13} wird quadratisch mit dünnerer Kapillare höher, was gleichbedeutend mit einer kleineren Strukturviskosität bei gleicher Schubspannung ist: die Fließkurvendarstellung ist nicht mehr gültig. Die Grenze $\tau_{1,3}$ ist dagegen bei gleichem Verhältnis R/L unabhängig von den jeweiligen Abmessungen. Daraus ist ersichtlich, daß hier im Bereiche der hydrodynamischen Theorie die Fließkurvendarstellung versagt. Will man aus irgendwelchen Gründen zu höheren Schubspannungen gehen, so müssen noch erheblich dünnere Kapillaren und gleichzeitig höhere Drucke als nach der gewöhnlichen Rechnung verwendet werden, um unabhängig von der Erwärmung zu bleiben. Dabei sind die eingangs erwähnten Schwierigkeiten infolge der Abhängigkeit der Viskosität vom hydrostatischen Druck größer. Der Vergleich der so berechneten Grenzen mit dem Versuch wird im nächsten Abschnitt gebracht.

VIII. Versuchsergebnisse

Um die entwickelte Theorie nachzuprüfen und andererseits auch für die Messung der Fließkurve die Grenzen des zulässigen Druckes ohne Erwärmung zu haben, wurden Hochdruckmessungen an einer Reihe normaler Flüssigkeiten ausgeführt. Die Eigenschaften der benutzten Flüssigkeiten vgl. Tabelle VII.

Die Apparatur war die bereits mehrfach benutzte Hochdruckausführung des Viskosimeters mit auswechselbaren Kapillaren (10). Die Kapillaren wurden etwas geändert, indem die dünnsten von 0,5 bis 0,15 mm Durchmesser nur 50 bis 12 mm lang gemacht wurden, was einen vergrößerten Bereich an verfügbarer Schubspannung ergab. Die Druckeinrichtung wurde verbessert, indem bis 30 Atm. ein Reduzierventil (Drägerwerk) und darüber hinaus bis 100 Atm. ein Strömungsverfahren mit zwei Nadelventilen angewendet wurde. Außerdem wurden als Druckanzeiger Feinmeßmanometer von Schäffer und Budenberg von 140 mm Durchmesser und Messerzeiger genommen. Diese Maßnahmen erhöhten die Meßgenauigkeit gegenüber der früheren Arbeitsweise erheblich, bei gleichfalls besserer Betriebssicherheit. Die Temperaturmessungen wurden mittels Kupfer-Konstantan-Thermoelement, welches direkt an der Einmündung der Kapillare in den druckfreien Raum angebracht wurde, vorgenommen. Zur Messung des Thermostromes wurde ein Mikroamperemeter mit Lichtzeiger von Siemens und Halske verwendet, welches mit dem Thermoelement eine Empfindlichkeit von 7,4 skT/°C ergab, wobei 0,1 skT bequem abzulesen waren.

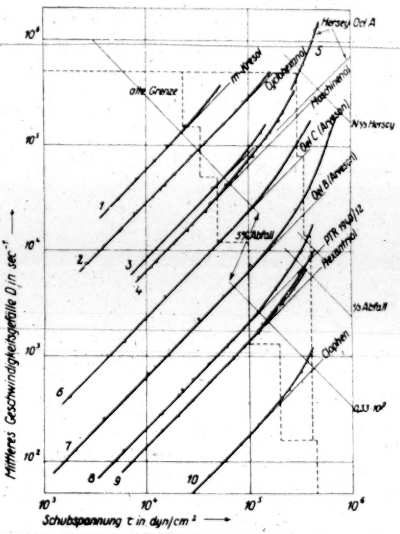


Fig. 8. Fließkurven. 1: *m*-Kresol; 2: Zyklohexanol; 3: Öl A (Arveson); 4: Maschinenöl; 5: Öl A (Hersey); 6: Öl C (Arveson); 7: Öl B (Arveson); 8: Normalöl PTR 1940/2; 9: Hexantriol; 10: Clophen. Es sind die theoretisch berechneten Grenzen für die Beobachtung der Erwärmung mit 5 und 33 Proz. sowie die Grenzen der Leistungsfähigkeit der Meßapparatur (neue Grenze mit kürzeren Kapillaren) eingetragen.

Tabelle VII

Eigenschaften der benutzten Flüssigkeiten und Kapillarmasse

Benennung	η in Poise	β	ϱ	c	λ	R cm	L cm
Ölsäure	0,36	0,0372	0,8972	0,47	$4 \cdot 10^{-4}$	0,00710	1,342
Cyclohexanol	0,54	0,0610	0,9523	0,42	4	0,00710	1,342
Maschinenöl	1,56	0,0576	0,9043	0,45	2,8	0,00710	1,342
Normalöl PTR. 1940/12	48,8	0,0895	0,8603	0,40	3	0,02288	2,740
Hexantriol I. G.	79,5	0,127	1,0878	0,56	4 *	0,02288	2,740
Clophen I. G.	550	0,265	1,5639	0,28	2,5 *	0,02288	2,740

* Angenommene Werte.

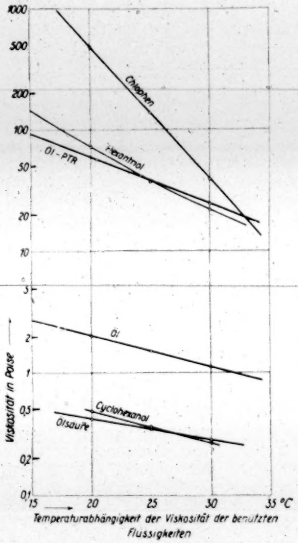


Fig. 9. Temperaturabhängigkeit der Viskosität der benutzten Flüssigkeiten.

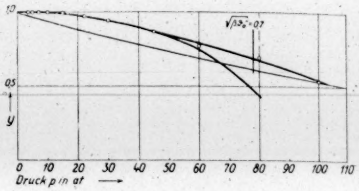


Fig. 10. Druckabhängigkeit der Viskosität für das Normalöl PTR 1940/2 mit Kapillare 1. Vgl. Tabelle IX.

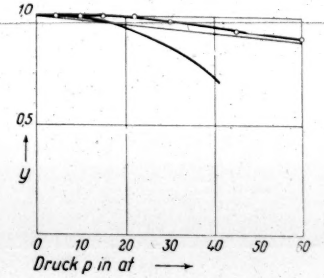


Fig. 11. Druckabhängigkeit der Viskosität von Ölsäure mit Kapillare 3.

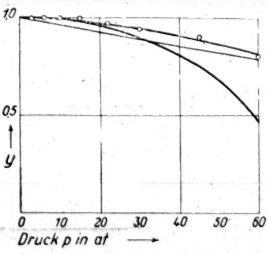


Fig. 12. Druckabhängigkeit der Viskosität von Zyklohexanol mit Kapillare 3.

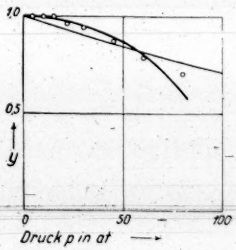


Fig. 13. Druckabhängigkeit der Viskosität von Maschinenöl mit Kapillare 3.

Die Versuchsergebnisse sind bezüglich der Fließkurven in Fig. 8, bezüglich der Temperaturabhängigkeit der Viskosität in Fig. 9 zusammengefaßt. Besonders aus der letzten ersieht man die Bereiche der Gültigkeit der Exponentialformel für die Temperaturabhängigkeit der Viskosität: Geraden im Punkte 20° C entsprechen dieser Formel.

Darüber hinaus sind auf Grund der in Tabelle VII zusammengestellten Daten die theoretischen Kurven sowohl für die hydrodynamische wie für die energetische Rechnung berechnet worden. Die in Frage kommenden Faktoren sind in Tabelle VIII angeführt. Die mit diesen Faktoren berechneten Kurven sind zusammen mit den Versuchsergebnissen für jeden einzelnen Stoff in den Fig. 10–15 eingetragen. Weiterhin ist schon aus Fig. 8 ersichtlich, daß die Fließkurven für verschiedene Kapillaren

Tabelle VIII

Umrechnungsfaktoren

Benennung	p^*/p	C
Ölsäure	0,0165	0,00211
Cyclohexanol	0,0188	0,00301
Maschinenöl	0,00930	0,00338
Normalöl PTR. 1940/12	0,01050	0,00620
Hexantriol I. G.	0,00865	0,00498
Clophen I. G.	0,0060	0,01440

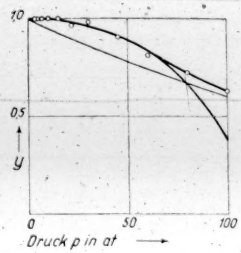


Fig. 14. Druckabhängigkeit der Viskosität von Hexantriol mit Kapillare 1.

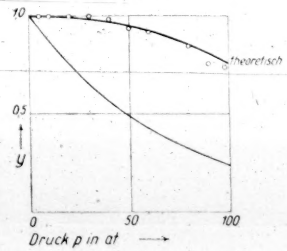
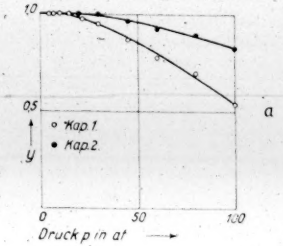


Fig. 15. Druckabhängigkeit der Viskosität von Clophen mit Kapillare 1.

nicht zusammenfallen. Um die Theorie hier zu prüfen, sind die experimentellen Y-Werte als Funktion von $R^2 p/L$ in Fig. 16 und 17 eingetragen. Man ersieht daraus, daß die so durchgeführte Umrechnung die vorher auseinanderliegenden Kurven innerhalb der Versuchsgenauigkeit zur Deckung bringt. Somit ist dieses auch eine Bestätigung der Theorie. Als Beispiel für einen Versuch ist in Tabelle IX die Messung am Normalöl ausführlicher gebracht.

Darüber hinaus sind die mittleren Austrittstemperaturen beim Versuch mit dem Normalöl mittels Thermoelement gemessen worden. Das Ergebnis zeigt Fig. 18. Die theoretischen Temperaturen sind dabei eingezeichnet. Diese Versuche stimmen mit der Theorie viel schlechter als die Viskositätsmessungen überein, ohne daß man den Grund ersehen könnte. Höhere Drucke konnten wegen der hohen Fließgeschwindigkeit und dem begrenzten Flüssigkeitsvolumen nicht angewendet werden. Es muß darauf hingewiesen werden, daß bei der benutzten experimentellen Anordnung, bei welcher der treibende Druck durch Gasdruck hergestellt wurde, es zu Störungen in der Temperatureinstellung infolge der adiabatischen Kompression des Gasinhaltes der Viskosimeterbombe kommt. Die Kompression erzeugt verständlicherweise einen zu hohen Ausschlag, Expansion einen zu kleinen. Diese



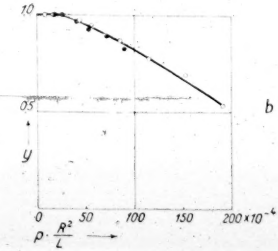
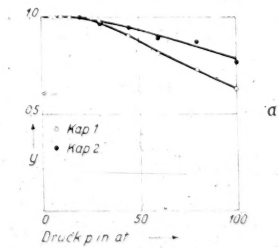


Fig. 16. a) Versuche am Normalöl 1040 2 mit Kapillaren 1 und 2. b) Umrechnung der Werte mit beiden Kapillaren.



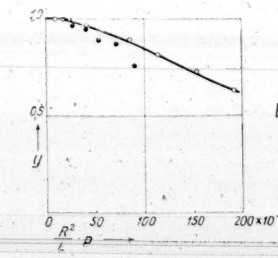


Fig. 17. a) Versuche an Hexantriol mit Kapillaren 1 und 2. b) Umrechnung der Werte mit beiden Kapillaren.

Tabelle IX

Versuchsprotokoll für das Normalöl PTR. 1940/12

	Kap. 1	Kap. 2
Durchmesser in cm	0,02288	0,01254
Länge in cm	2,740	1,750
Faktor zur Berechnung der Schubspannung	4100	3520
Faktor zur Berechnung des Geschwindigkeitsgefälles ..	4250	25800

Hierbei ist die Schubspannung $\tau = 4100\,x\,(p$ in at)
Geschwindigkeitsgefälle $D = 2450/($Zeit für 0,04 cm^3)

Druck p at	Zeit "	τ dyn/cm^2	D sec^{-1}	η P	Y —
		Kapillare 1			
3,5	14,9	14300	285	50,1	—
5,0	10,1	20500	420	48,8	—
7	7,1	28300	600	47,2	—
10	5,0	41000	850	48,3	—
15	3,50	61500	1220	50,5	—
22	2,24	90200	1900	47,5	0,975
30	1,60	123000	2660	46,3	0,950
45	0,98	184000	4330	42,5	0,870
60	0,65	246000	6530	37,7	0,773
80	0,44	328000	9650	34,0	0,696
100	0,27	410000	15800	26,0	0,532
		Kapillare 2			
20	17,9	70400	1440	48,9	—
30	12,2	105500	2120	49,9	—
45	7,7	158000	3350	47,0	0,965
60	5,50	211000	4700	45,0	0,921
80	4,00	282000	6450	43,7	0,895
100	2,95	352000	8750	40,2	0,822

Mittelwert für die Viskosität bei kleinen Schubspannungen $\eta_0 = 48{,}8$ P.

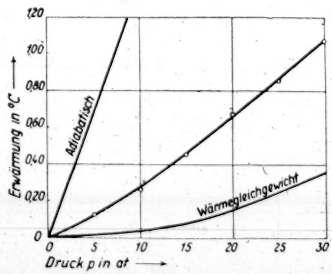


Fig. 18. Erwärmung des Normalöls beim Versuch mit Kapillare 1 im Vergleich zu den theoretischen Werten.

Effekte müssen sich nach längerer Zeit auswirken, wenn das Thermostatenwasser diese Wärmemengen aufgenommen hat. Dadurch wird die einige Minuten betragende Meßdauer bestimmt, welche die Anwendung höherer Drucke nicht erlaubt. Diese Erscheinungen treten dann nicht auf, wenn die Meßstelle durch außen befindliches Öl vom Gas getrennt ist, also bei vollem Innengefäß. Sinkt der Ölspiegel unter die Meßstelle, bemerkt man sofort beim Verstellen des Druckes die Wirkung der Kompressionswärme. Durch diesen Umstand sind die Versuche nicht besonders genau, sie zeigen nur phänomenologisch das Auftreten einer Erwärmung beim Hochdruckfließen, was aber bereits von Hersey und Zimmer (6) festgestellt wurde.

IX. Diskussion der Ergebnisse

Auf Grund der mitgeteilten Versuchsergebnisse ist ersichtlich, daß die entwickelte Theorie den Verhältnissen bei geringen Viskositätserniedrigungen recht gut angepaßt ist. Bei höheren Drucken stimmt, wie auch theoretisch berechnet wurde, die adiabatische Theorie besser. Es ist hier hervorzuheben, daß auch bei den eingeführten Näherungen, insbesondere das Fehlen von Anlaufvorgängen und die erste Näherung an die Viskositätstemperaturkurve, man trotzdem eine weitgehende Anpassung an den Versuch erzielt. Nur wenige experimentelle Punkte fallen aus den theoretischen Kurven heraus, was wegen der Schwierigkeit, genaue Viskositätsmessungen bei hohen Drucken auszuführen, nicht weiter verwunderlich ist. Man kann also die These vertreten, daß die beobachteten Effekte von der zunächst angenommenen Erwärmung der Flüssigkeit herrühren. Auch bei der Ölsäure, welche ein ausgesprochen kettenförmiges Molekül mit 18 Kohlenstoffatomen in der Kette hat, konnte kein Orientierungseffekt nachgewiesen werden. Ebenfalls ist die Erscheinung ziemlich unabhängig von der Höhe der Viskosität: sie wurde sowohl bei Ölsäure mit etwa $^1/_3$ Poise wie bei Chlophen mit 500 Poise gefunden. Der Nachweis dieser Erscheinung an der Kapillarströmung, wie er in vorliegender Arbeit geführt wurde, ist experimentell wesentlich bequemer als bei der theoretisch einfacheren ebenen laminaren Strömung zu führen. In der hydrodynamischen Lagertheorie ist der Nachweis ebenfalls schwieriger, weil dann noch die Komplikation der verschiedenen Druckverteilung hinzukommt.

Für die Messung der Fließkurve ergibt sich die Grenze des anzuwendenden Druckes: unterhalb von 30 Atm. ist bei keinem Beispiel ein Absinken der Viskosität um mehr als 5 Proz. feszustellen. Man kann also 30 Atm. als empirische Grenze ansprechen. Entsprechend der Vorstellung der „Grenzleistung" sind bei höheren Viskositäten noch wesentlich höhere Drucke, ohne daß ein Viskositätsabfall eintritt, zulässig. Haben experimentelle Fließkurven nur oberhalb dieser Grenze eine Strukturviskosität, so kann

man sie ohne weiteres auf eine Erwärmung zurückführen und das Fehlen der Strukturviskosität als Orientierungseffekt behaupten. Eventuell kann man mit noch dünneren Kapillaren und gleichzeitig höheren Drucken die Ergebnisse erweitern, wenn auch die Komplikation der Abhängigkeit der Viskosität vom hydrostatischen Druck hinzukommt. Bei an sich strukturviskosen Lösungen äußert sich die Erwärmung in einem stärkeren Absinken der Viskosität bei höheren Schubspannungen, als dem vorangehenden Kurvenverlauf entsprechen würde. Dieses wurde an zahlreichen, hier nicht weiter angeführten Kurven bestätigt und ist außerdem auch von Arveson gefunden worden.

Durch diese Feststellungen ergibt sich, daß die jetzige Ausführung der Meßmethode für die Fließkurve nach oben hin bereits so weit ausgedehnt ist, wie es prinzipiell nur möglich ist. Eine Erweiterung des Meßbereiches hinsichtlich der Schubspannung oder des Geschwindigkeitsgefälles, außer für eine genauere Untersuchung der Erwärmungseffekte, käme für die Untersuchung der Fließkurve nicht mehr in Betracht. Auch für die eingangs aufgeworfene Frage des Auftretens oder Fehlens der Strukturviskosität läßt sich aus diesen Gründen nichts entscheidend Besseres vornehmen.

Wenn man aber von der Kapillarströmung abgehen möchte, um andere Formen der laminaren stationären Strömung für denselben Zweck anzuwenden, ergibt die Betrachtung folgendes. Die ebene laminare Strömung, in der Ausführung der Rotationsviskosimeter mit engem Spalt, ist nach Untersuchungen von Kyropoulos und Wachholtz und Asbeck (1) weniger geeignet, da die Flüssigkeit im Spalt viel stärker, bei gleicher Beanspruchung wie in der Kapillare erwärmt wird: in der Kapillare strömt sie nur einmal durch, erwärmt sich also nur während einer sehr kurzen Zeit; im Spalt bleibt sie während des ganzen Versuchs oder zumindestens während einiger Sekunden (Kyropoulos) der Beanspruchung ausgesetzt, was einer unmittelbar gemessenen erheblichen Temperatursteigerung entspricht (Wachholtz und Asbeck). Im Bandviskosimeter wird die Flüssigkeit ähnlich wie bei der Kapillare nur sehr kurz beansprucht, die hydrodynamischen und thermischen Verhältnisse sind aber nicht so gut definiert wie bei dem Kapillarversuch. Die bisher damit erzielte Genauigkeit ist geringer als beim Kapillarviskosimeter, welches außerdem den erwiesenen Vorteil des wesentlich größeren Meßbereiches hat (5 Zehnerpotenzen in der Schubspannung bzw. 7 Zehnerpotenzen im Geschwindigkeitsgefälle). Andere Formen der laminaren Strömung sind zur Untersuchung sehr hoher Schubspannung und Geschwindigkeitsgefälle bisher nicht angewendet worden.

X. Zusammenfassung

Es wurde die möglichst genaue hydrodynamische Theorie der Strömung einer viskosen Flüssigkeit in einer Kapillare unter Berücksichtigung der Reibungswärme beim Strömen entwickelt. Parallel dazu wurde die Berechnung der adiabatischen Strömung durchgeführt. Der Vergleich der Theorie mit ausgeführten Versuchen hat die gute Anwendbarkeit und Gültigkeit der Theorie erwiesen, wobei Flüssigkeiten mit Viskositäten von $^1/_3$ bis 500 P angewendet wurden. Es konnten die Grenzen der Anwendbarkeit der Messung der Fließkurve nach hohen Werten der Variablen formuliert werden. Eine wesentliche Erweiterung der Fließkurve nach höheren Werten der Variablen ist demnach nicht möglich.

Herrn Prof. Dr. K. Heß dankt der Verfasser für das dieser Arbeit entgegengebrachte fördernde Interesse. Herrn Prof. B. Baule sei für liebenswürdige Ratschläge bei der mathematischen Ableitung bestens gedankt.

Es muß hier darauf hingewiesen werden, daß die PTR. ähnliche Untersuchungen vollkommen getrennt ausgeführt hat und sie ebenfalls an dieser Stelle veröffentlichen wird.

Literatur

1) Vgl. W. Philippoff, Die Viskosität der Kolloide, Dresden 1942; F. Hoppler, Broschüre zum Hoppler-Viskosimeter, Dresden 1942; F. Patat und G. Seydel, Chem. Fabrik **14**, 415, 1941; F. Wachholtz und W. K. Asbeck, Kolloid-Zeitschr. **93**, 280, 1940.
2) Vgl. z. B. M. D. Hersey, Physics **7**, 403, 1936.
3) Zusammenfassung: G. Vogelpohl, Öl u. Kohle **14**, 991, 1938; G. Vogelpohl, VDI.-Forschungsheft, S. 386, Berlin 1937; Ch. Hummel, VDI.-Forschungsheft, S. 287, Berlin 1926; L. Gümbel und E. Everling, Reibung und Schmierung im Maschinenbau, Berlin 1925; A. Kingsbury, Mechan. Engineering **55**, 685, 1933; R. Nahme, Ing.-Archiv **11**, 191, 1940; Y. Björnstahl, Z. Physik **119**, 245, 1942.
4) S. Kyropoulos, Physik. Zeitschr. **29**, 942, 1928; Verh. d. Dtsch. physik. Ges. **12**, 39, 1931; VDI.-Forschung auf d. Geb. d. Ingenieurwes. **3**, 287, 1932; Verh. d. Dtsch. physik. Ges. **14**, 11, 1933.
5) M. H. Arveson, Ind. Eng. Chem. **24**, 71, 1932; **26**, 628, 1934.
6) M. D. Hersey und J. C. Zimmer, Journ. appl. Physics **8**, 359, 1937.
7) F. Wachholtz, Fette u. Seifen **48**, 423, 1941.
8) H. Kraussold, VDI.-Forschungsheft, S. 351, Berlin 1931.
9) Rabinowitsch, Z. physik. Chem. **145**, 1, 1929.
10) W. Philippoff, Kolloid-Z. **75**, 155, 1936.

Berlin-Dahlem, im April 1942.

(Eingegangen 14. April 1942)

Über die Strahlenschutzmessung in r nach der photographischen Methode

Von M. Dorneich und H. Schaefer

(Mitteilung aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biophysik, Frankfurt a. M. – Direktor: Prof. Dr. B. Rajewsky)

Inhaltsübersicht

§ 1. Problemstellung. Meßtechnische Möglichkeiten. Die photographische Methode.
§ 2. Derzeitiger Stand.
§ 3. Die Schwärzungskurve der Photoemulsion; Wellenlängenabhängigkeit bei Röntgenstrahlen.
§ 4. Vorversuche.
§ 5. Bestimmung der Wellenlängenabhängigkeit.
§ 6. Erfahrungen bei der praktischen Anwendung.
§ 7. Schluß.
§ 8. Zusammenfassung.
§ 9. Literaturverzeichnis.

§ 1. Problemstellung. Meßtechnische Möglichkeiten. Die photographische Methode

Das Problem des Strahlenschutzes ist in neuester Zeit aus dem Stadium der ungefähren, größenordnungsmäßigen Abschätzung der zulässigen Strahlenbelastung des Menschen durch eine Reihe exakter biologischer Meßgrundlagen genauerer quantitativer Klärung zugeführt worden. Da außerdem gleichzeitig in der Praxis eine außerordentliche Erweiterung der Verwendung von Röntgenstrahlen, insbesondere für die Zwecke der Materialuntersuchung in der Technik, eintrat, wurde von den staatlichen Aufsichtsbehörden ein ausreichender Strahlenschutz aller beruflich mit Röntgenstrahlen Umgehenden durch Verordnungen sichergestellt. Entsprechend der Zweiteilung der volksgesundheitlichen Aufgabenstellung des Strahlenschutzes, nämlich des „somatischen" (wie man ihn nennen mag) Schutzes des Strahlengefährdeten einerseits und seines Schutzes gegen Erbschädigungen anderseits, haben die Verordnungen (4) zwei verschiedene höchstzulässige Dosen (sog. Toleranzdosen) festgesetzt, die sich um den Faktor 10 voneinander unterscheiden. Sie betragen bekanntlich 0,25 r/Tag bzw. 1,25 r/Woche für den „somatischen" und 0,025 r/Tag bzw. 0,125 r/Woche für den „genetischen" Strahlenschutz.

Obwohl die radiologische Meßtechnik sich mit dem Problem der Messung kleinster Röntgendosen schon seit langem befaßt hat, ist sie doch durch das Inkrafttreten der genannten Verordnungen, welche die Vornahme regelmäßiger Strahlenschutzmessungen zur Pflicht machen, in gewissem Sinne vor eine neue Aufgabe gestellt worden, da es nunmehr darauf ankommt, Meßgeräte zu schaffen, die eine möglichst schnelle, in direkter Ablesung das Ergebnis anzeigende Handhabung auch durch den Ungeübten ermöglichen. Es handelt sich dabei um die Erfassung sehr geringer Strahlendosen von der Größenordnung einiger Milli-Röntgen (mr).

Das unbestritten empfindlichste ionometrisch-elektrische Meßgerät dieser Art ist das Zählrohrmeßgerät, wie es z. B. von der Reichsröntgenstelle (1) verwandt wird. Ihm haftet jedoch im allgemeinen der Nachteil der Wellenlängen- und Richtungsabhängigkeit an. Zur Vermeidung dieser Abhängigkeiten der üblichen Zählrohre wurde für das Zählrohrmeßgerät der Reichsröntgenstelle [A. Trost 1941 (2)] ein besonderes Plexiglasrohr entwickelt, das im Bereich der bei technischen Strahlenschutzmessungen vorkommenden Strahlungen praktisch wellenlängenunabhängig anzeigt und eine weitgehende Richtungsunabhängigkeit besitzt. Dem gleichen Zweck dient auch das kürzlich von B. Rajewsky, M. Dorneich und W. Dreblow (3) beschriebene Kugelzählrohr, das neben der Wellenlängenunabhängigkeit auch eine vollkommene Richtungsunabhängigkeit aufweist. Durch diese neuen Typen der Zählrohre wurden die oben erwähnten Nachteile der klassischen Zählrohrformen an sich beseitigt. Die Geräte verlangen aber eine Handhabung durch Geübte und physikalisch Erfahrene. Ferner ist folgender Umstand zu beachten:

Das Problem der Strahlenschutzmessung im praktischen Betrieb ist mit einer allseitigen räumlichen Ausmessung der strahlengefährdeten Zone im Umkreis eines Strahlengebers (Raumdosis) nicht restlos gelöst. Es bleibt als wichtige meßtechnische Aufgabe daneben noch das Problem der Messung an den strahlengefährdeten Personen selbst (Körperdosis). Diese ist einmal erforderlich, um dem Sicherheitsingenieur eine Kontrollmöglichkeit darüber zu geben, ob die Strahlenschutzvorschriften befolgt werden bzw. befolgt werden können; zum anderen ist sie notwendig, um die Strahlenbelastung von nur vorübergehend der Streustrahleneinwirkung ausgesetzten Personen (Werkstückzubringer, Kontrollbeamte, Botengänger) erfassen zu können. In gewissen Fällen ist ja sogar ein wenn auch kurzzeitiges „Strahlenbad" unvermeidlich. Eine solche Körperdosis muß stets integrierend gemessen werden, und zwar mindestens über einige Stunden, meist über den vollen Arbeitstag. Für solche Messungen ist aber das genannte empfindlichste Meßgerät, das Zählrohr, nicht verwendbar.

Als andere, ebenfalls ionometrisch-elektrische Meßmethode kommt für solche Messungen die Methode der vom Meßgerät abtrennbaren hochisolierten Kondensatorionisationskammer [Leistner (5), Sievert (6)] in Frage. Die dabei

verwendete Kammer ist in der von Sievert angegebenen und von Zimmer (7) speziell durchgebildeten Form so klein, daß sie bequem überall angebracht werden kann, notfalls sogar an der Hand oder am Finger. Dieses Meßverfahren besitzt zur Zeit in dem damit arbeitenden technischen Meßgerät[1]) eine Empfindlichkeit von etwa 7 mr pro Teilstrich der Instrumentenskala. Das bedeutet, da man mit einer Ungenauigkeit der Apparatur von mehreren Zehnteln Skalenteilen rechnen muß, daß zu einigermaßen genauer Messung eine Mindestdosis von 10–15 mr die Kammer treffen muß. Das ist aber für die meisten Fälle praktischer Strahlenschutzmessungen eine zu geringe Empfindlichkeit[2]).

Im Verlaufe von Messungen in technischen Betrieben, welche dem Institut als Sonderauftrag des Reichsarbeitsministers übertragen wurden, wobei in erster Linie Körperdosen bestimmt werden sollten, wurde die Beobachtung gemacht, daß die Strahlenschutzmaßnahmen meistens so gut waren, daß die in den Verordnungen erlaubten genetischen Höchstdosen bei weitem nicht erreicht wurden. Trotzdem war auf Grund der gesammelten Erfahrungen zu befürchten, daß gelegentlich zufällig oder durch vorschriftswidriges Verhalten größere Körperdosen zustande kamen. Will man sich in den genannten Fällen eines guten Strahlenschutzes einerseits nicht mit der unbefriedigenden Feststellung eines „Kleiner als" begnügen, so ist die genaue Messung von Strahlendosen in der Größe einiger weniger mr notwendig. Andererseits ist zur Registrierung unerwünschter Überschreitungen der Strahlenschutzvorschriften eine sich über längere Zeit erstreckende Messung erforderlich. Keines der heute dafür gebräuchlichen Ionisationsmeßgeräte (Zählrohrgeräte, Kondensatorkammern) ist in diesen Fällen voll geeignet.

Ausgehend von der naheliegenden Überlegung, daß die besonderen Forderungen, welche die Messung von Körperdosen stellt (geringstes Gewicht, kleinstes Volumen, geringste Empfindlichkeit gegen Stöße, geringer Wertausfall bei Zerstörung oder Abhandenkommen), am elegantesten vom photographischen Film als Meßorgan erfüllt werden, haben wir uns entschlossen, die auch schon von anderen Autoren wiederholt herangezogene, jedoch im allgemeinen als „schwierig" und „unzuverlässig" angesehene Methode der photographischen Schwärzungsmessung erneut eingehend auf ihre Brauchbarkeit zu untersuchen. Es gelang dabei nicht nur, die volle Brauchbarkeit der Methode, die auch schon von anderen, allerdings für größere Schwärzungen, festgestellt worden ist (siehe unten), zu bestätigen, sondern darüber hinaus auch den ihr anhaftenden grundsätzlichen Mangel der Wellenlängenabhängigkeit der Meßanzeige durch ein geeignetes Eichverfahren auszuschalten, während bei den genannten früheren Verwendungen der Methode diese Wellenlängenabhängigkeit entweder unberücksichtigt gelassen oder nur qualitativ durch Abschätzung in Rechnung gesetzt wurde. Es wurden dabei mehrere Reihen von Modellmessungen mit durch ionometrische Messung genau bekannten, im Auswertungsverfahren aber formal als unbekannt behandelten Dosen durchgeführt, um quantitativen Aufschluß über die Genauigkeit der Methode vor allem im Gebiet kleinster Schwärzungen zu erhalten. Obwohl die photographische Methode in ihrer Verwendung zur quantitativen Dosimetrie, wie gesagt, schon oft angewandt und beschrieben worden ist, scheint uns das Ergebnis der von uns vorgenommenen Revision der Methode sowie das ausgearbeitete Eichverfahren zur Eliminierung der Wellenlängenabhängigkeit der Schwärzung so wesentlich, daß wir es für angebracht halten, sie im folgenden im einzelnen darzustellen.

Der besondere Vorteil des photographischen Verfahrens speziell für den vorliegenden Zweck der Messung am Menschen liegt in erster Linie, wie schon angedeutet, in der geringen Größe und dem minimalen Gewicht des Filmstückes, das in einer entsprechenden Kassette (siehe weiter unten) überall am Körper ohne die geringste Behinderung des Trägers angebracht werden kann. Weitere Vorzüge liegen in der Unempfindlichkeit gegen die Einwirkungen von Wärme, Kälte, Körperschweiß und Feuchtigkeit bei entsprechend dichtem Verschluß der Kassette. Ferner fällt der Einfluß längerer Zeiten zwischen Exposition und Entwicklung auf die Meßanzeige (Selbstablauf bei elektrischen Meßgeräten) fort. Darum ist auch eine Versendung filmbeschickter Kassetten über längere Transportwege ohne weiteres möglich. Vom praktischen Standpunkt aus liegen die Nachteile des Verfahrens in erster Linie in einer gewissen „Umständlichkeit" der Methode, wenigstens im Vergleich zu rein elektrischen Messungen. Die Vorbereitung der Filme (Zerschneiden, Laden der Kassette), das Entwickeln, Trocknen, Photometrieren und die Eichauswertung sind Arbeitsvorgänge, die Zeit rauben und Sorgfalt erfordern. Besonders erschwerend ist der Umstand, daß das ständige Schwanken der Empfindlichkeit von Emulsion zu Emulsion, aber auch schon von Film zu Film für eine genaue Messung die Eichung jedes einzelnen Filmes einer Packung erfordert. Es ist

1) Kondiometer der Physikalisch-Technischen Werkstätten G. m. b. H. in Freiburg i. Br.

2) Eine Erreichung höherer Empfindlichkeit als mit den bisherigen Typen erscheint durchaus denkbar.

jedoch zu betonen, daß alle diese Nachteile äußerer Art sind, d. h. lediglich Zeit und Mühe verursachen, nicht aber die Genauigkeit des Verfahrens an sich vermindern. Indirekt kann eine solche Verminderung natürlich dadurch zustande kommen, daß die Umständlichkeit der einzelnen Arbeitsgänge die Versuchung zur Nachlässigkeit mit sich bringt und so zum erheblichen Teil den Anlaß für die oft ausgesprochene Behauptung von der Ungenauigkeit der photographischen Methode gebildet haben mag.

Ein grundsätzlicher Nachteil der photographischen Methode ist die Wellenlängenabhängigkeit der Schwärzung, die im Bereich der für die praktischen Strahlenschutzmessungen in Frage kommenden Spannungen (20–200 kV) gegenüber der Wellenlängenabhängigkeit der Luftionisation (also der Messung in r) einen sehr starken Gang zeigt, der zudem im Bereich mittlerer Spannungen (bei 0,125 mm Cu HWS entsprechend etwa 75 kV_s) ein Maximum aufweist, so daß nicht einmal allgemein eine einheitliche „Größer als"- oder „Kleiner als"-Schätzung möglich ist. Die Frage der grundsätzlichen Brauchbarkeit der photographischen Methode für Strahlenmessungen ist darum eine solche der einwandfreien Eliminierung dieser Wellenlängenabhängigkeit. Die Klärung und Lösung dieser Frage stellt einen der wesentlichsten Teile der vorliegenden Arbeit dar.

§ 2. Derzeitiger Stand

Die grundsätzliche Methodik der Dosisbestimmung auf photographischem Wege ist bekanntlich folgende: Der zu messenden Strahlung wird ein geeignet lichtdicht verpackter Filmstreifen eine genau gemessene Zeit hindurch exponiert und anschließend unter Standardbedingungen entwickelt. Nach der Trocknung wird photometrisch die erzielte Schwärzung genau gemessen und an Hand der Schwärzungskurve des verwendeten Filmmaterials in Dosiseinheiten ausgewertet. Die Schwärzungskurve muß dabei in einem besonderen Meßgang aufgenommen werden, bei dem mit genau bekannten abgestuften Dosen eine Reihe verschiedener Schwärzungen „gedruckt" wird. Diese bei der Eichung benutzten Dosen können dabei entweder in r bestimmt sein, oder sie können, wenn es sich um Relativmessungen, z. B. etwa um die Ausmessung einer räumlichen Verteilung der Strahlungsintensität bei einer Bestrahlungsanordnung handelt, einfach nur durch Belichtung nach Zeit in relativem Maße festgelegt sein. Will man die größte Genauigkeit des Verfahrens erzielen, so ist unerläßlich: Eichtreppe und Meßfilm aus dem gleichen Filmblatt herauszuschneiden und gemeinsam zu entwickeln. Außerdem ist noch Voraussetzung, daß Meß- und Eichstrahlung die gleiche Strahlenhärte aufweisen. Diesem Punkt muß insbesondere bei Verwendung von Streukörpern (z. B. räumliche Ausmessung in der Umgebung eines bestrahlten Körpers) Aufmerksamkeit gewidmet werden, da die Streustrahlung bekanntlich eine unter Umständen beträchtliche Erweichung gegenüber der Primärstrahlung erfährt.

Mit dieser grundsätzlichen Methodik, gegebenenfalls noch ergänzt durch Maßnahmen zur angenäherten Erfassung des Einflusses der Strahlenhärte, sind wiederholt, zum Teil mit sehr guter Genauigkeit, Dosisbestimmungen auf dem Röntgen- und Radiumgebiet vorgenommen worden. Die grundsätzliche Brauchbarkeit der Bromsilberemulsion zur relativen Dosimetrie wurde von Friedrich und Koch (8) sowie von Glocker und Traub (9) festgestellt. Während erstere das Fehlen eines Schwellenwertes für die Schwärzung durch Röntgenstrahlen sowie den anfangs geradlinigen Verlauf der Schwärzungskurve (bei Auftragung der Schwärzung gegen die linear in Belichtungseinheiten geteilte Abszisse) ermittelten, ergänzten letztere, diese Ergebnisse bestätigend, sie noch durch das weitere wichtige Gesetz, daß der grundsätzliche Verlauf der Schwärzungskurve von der Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlung unabhängig ist, daß mit anderen Worten sämtliche mit beliebigen Strahlenhärten (Glocker und Traub untersuchten den Wellenlängenbereich von 0,4 bis 1,1 AE) gewonnenen Schwärzungskurven durch einfache Dehnung oder Schrumpfung der Abszisse miteinander zur Deckung gebracht werden können. Behnken (10) prüfte die Frage, wieweit bei Anwendung von Verstärkungsfolien eine photographische Dosisbestimmung möglich ist, und legte die Erkenntnis fest, daß durch das im Bereich des sichtbaren Lichtes liegende Fluoreszenzlicht der Folie der Schwarzschild-Effekt mit in die Messung eingeht und somit ein Zeitfaktor auftritt, der eine intensitätsunabhängige Dosismessung unmöglich macht. Diese Feststellung von Behnken ist grundsätzlich wichtig. Gerade die modernen Verstärkerfolien würden eine außerordentliche Steigerung der Meßempfindlichkeit der photographischen Methode ermöglichen (siehe weiter unten). Ihre Verwendung für Dosismeßzwecke wird aber durch den genannten Umstand sehr erschwert; insbesondere würde gerade bei den Strahlenschutzmessungen mit ihren meist über viele Stunden oder sogar Tage ausgedehnten Expositionszeiten durch den Schwarzschildexponenten ein großer Fehler bei der Auswertung mit Hilfe einer mit Belichtungszeiten von Minuten oder Sekunden gedruckten

Eichtreppe auftreten. Dagegen ist die Schwärzung der Bromsilberemulsion allein durch Röntgenstrahlen vollkommen intensitäts- bzw. zeitunabhängig, d. h. auch allerkleinste Dosen werden verlustlos summiert. Berthold (11) führte eine eingehende experimentelle Untersuchung des Vergleichs der ionisierenden und photographischen Wirkung der Röntgenstrahlen durch. Er arbeitete mit homogener Strahlung (K-Eigenstrahlung der Antikathode mit selektiver Filterung) und stellte fest, daß „auch außerhalb des Brom- und Silbersprungs eine starke Abhängigkeit des Verhältnisses der photographischen zur ionisierenden Wirksamkeit" gegeben ist; doch war eine quantitative Festlegung des Wellenlängenverlaufs dieses Verhältnisses noch nicht möglich, da bezüglich der Luftionisationsmessung die heute durch die Definition des r gegebenen exakten Meßvorschriften noch nicht vorlagen. Franke (12) überprüfte auf Grund dieser Befunde die Brauchbarkeit der photographischen Methode für die Zwecke der Dosismessung, und zwar speziell für Strahlenschutzmessungen, wobei er die Auswertung der erzielten Schwärzungen mit dem Goldberg-Densographen vorschlägt. Um angesichts der starken Wellenlängenabhängigkeit der photographischen Wirkung unabhängig von der Strahlenhärte und der unkontrollierbaren Erweichung der Streustrahlung eine obere Grenze der Sicherheit des Nichterreichtseins der Toleranzdosis konstatieren zu können, empfiehlt er, für die Aufnahme der der Filmauswertung zugrunde gelegten Eichschwärzung die dem Maximum der schwärzenden Wirkung entsprechende Strahlenhärte zu wählen. Man überzeugt sich allerdings leicht (z. B. durch die entsprechende Überlegung an Hand der Fig. 7), daß man bei diesem Verfahren nicht die obere, sondern die untere Grenze des tatsächlich wirksam gewesenen r-Betrages erhält, so daß die wahre Dosis in r (bei harter Strahlung unter Umständen beträchtlich) höher als die gemessene ist. (Zu dieser Frage im einzelnen siehe weiter unten!) Eine eingehende experimentelle Untersuchung, die vor allem auch der Frage des Einflusses der Wellenlängenabhängigkeit der photographischen Wirkung der Röntgenstrahlen nähere Aufmerksamkeit widmet, stellten Bouwers und van der Tuuk (13) an. Nachdem sie in einer Reihe von Vorversuchen den starken Einfluß von Röhrenspannung und Filterung auf die zur Erzielung einer bestimmten immer gleichen Schwärzung (0,5) erforderliche Dosis in r ermittelt hatten, verfuhren sie zur angenäherten Erfassung dieses Einflusses bei der Messung einer unbekannten Strahlung so, daß der Meßfilm durch ein Stufenfilter mit 4 Feldern, und zwar 0,2 mm *Cu*, 2 mm, 3 mm und 4 mm *Al* hindurch belichtet wurde. Da für härter werdende Strahlung das *Cu*-Filter relativ zu den *Al*-Filtern immer durchlässiger wird, läßt sich durch Aufsuchen desjenigen der drei *Al*-Felder, dessen Schwärzung dem des *Cu*-Feldes am nächsten kommt, die Strahlenhärte und dann aus der Schwärzung selbst die Dosis in r angenähert abschätzen. Dies Verfahren stellt zweifellos bereits eine recht brauchbare Methodik dar, zumal von dem Standpunkt aus, daß für Strahlenschutzmessungen eine so präzise Erfassung der Dosis wie etwa für therapeutische Zwecke nicht erforderlich ist. Das Verfahren hat jedoch den grundsätzlichen Nachteil, daß es für die Messung sehr kleiner Dosen, die an der Grenze der Filmempfindlichkeit liegen, nicht geeignet ist, da durch die Filterung eine zusätzliche Abschwächung solcher ohnehin kleiner Dosen entsteht, welche die Meßempfindlichkeit sehr vermindert. Eggert und Luft (14) beschrieben ein von der Agfa für praktischen Gebrauch herausgegebenes Instrument, das „Agfa-Röntgen-Filmdosimeter". Es arbeitet ebenfalls mit einem Stufenfilter, und zwar mit 0 mm, 0,2 mm, 0,4 mm und 0,8 mm Blei, verzichtet also auf die Verwendung zweier verschiedener Absorbermaterialien und gestattet damit keine direkte Beurteilung der Strahlenhärte. Das Verfahren ist damit dem von Bouwers und van der Tuuk vorgeschlagenen grundsätzlich unterlegen. Insbesondere besteht bei einwirkender, sehr harter Strahlung die Gefahr einer groben Fehlmessung nach vorgetäuschten zu kleinen Werten hin. Die Autoren bezeichnen deshalb auch selbst ihr Instrument als für Therapiestrahlung ungeeignet. Eine sehr eingehende Untersuchung der photographischen Methode zur relativen Dosimetrie, und zwar zur Messung der Intensitätsverteilung im Wasserphantom beschrieb Dorneich (15). Er untersuchte nach sorgfältiger Vorprüfung einer großen Reihe von Fehlerquellen diese Verteilung für Therapiestrahlung verschiedener Härte und Filterung und für verschiedene Feldgrößen und Fokus-Hautabstände. Die erhaltenen Schwärzungen wurden mit einem Thermosäulenphotometer ausgewertet. Es ergab sich eine durchaus befriedigende Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Meßwerte. Für eine ähnliche Fragestellung der praktischen Radiumtherapie verwendeten Holthusen und Hamann (16) ebenfalls die photographische Methode. Sie schufen sich zunächst einen willkürlich festgelegten Standardstrahler, bestehend aus einem Radiumpräparat bestimmter räumlicher Ausdehnung und Filterung in Verbindung mit einem Hartholzstreukörper, und bezogen die gefundenen Schwärzungswerte auf die Belichtungseinheit

dieses Standards, die „Würfelminute". Diese Standardschwärzung wurde außerdem noch nach einer physikalischen und biologischen Methode an das r angeschlossen. Auch diese Autoren finden eine ausgezeichnete Brauchbarkeit und Reproduzierbarkeit der Methode für alle Zwecke geometrisch räumlicher Dosismessung (Moulagen, Spickmethode usw.). Die genannte physikalische Eichung ermöglichte ferner eine vergleichende Untersuchung der relativen photographischen Wirksamkeit von Röntgen- und Radiumstrahlen, die sich je nach der Filmsorte zu 1:10 bis 1:25 ergab. Ferner stellten die Autoren die Gültigkeit des Bunsen-Roscoeschen Gesetzes fest. Die Methodik von Holthusen und Hamann griffen Friedrich, Rosenberger und Goldhaber (17) wieder auf und bestätigten ihre gute Brauchbarkeit. Diese Autoren geben außerdem eine ausführliche Beschreibung der angewandten Entwicklungs- und Auswertungsmethodik. Eine weitere Vervollkommnung beschreiben Friedrich, Henschke und Schulze (18). Die Ausmessung der erzielten Schwärzungen würde mittels Sperrschichtzellen-Photometer vorgenommen. Besonders eingehend wurden die Einflüsse der Entwicklung auf die Form der Schwärzungskurve untersucht, die sich bei „Ausentwicklung" bis zur Schwärzung 1,5 als linear mit der Dosis ansteigend erwies. (Weiteres hierzu siehe unten!)

Auf dem Gebiete der Radiumbestrahlung ist die in den eben genannten Arbeiten näher untersuchte Frage der räumlichen Dosisausmessung mittels der photographischen Methode wegen ihrer besonderen Einfachheit und guten Genauigkeit noch von vielen anderen Autoren für den gleichen oder ähnliche Zwecke angewendet worden. Speziell im Hinblick auf die Frage der Strahlenschutzmessung befaßte sich Hasché (19) mit der Frage der Brauchbarkeit der photographischen Methode. Ausgehend von seinen Untersuchungen zur Frage der Radiumdosimetrie (Hasché und Bolze (20)), die eine Auswertbarkeit der photographischen Messung in r ergeben hatten, unterzieht Hasché die Frage der Übertragbarkeit dieser Methode auf das Röntgengebiet näherer Prüfung. Er wendet dabei das Hauptaugenmerk auf die durch die Wellenlängenabhängigkeit der Filmempfindlichkeit gegebene grundsätzliche Schwierigkeit. Es werden zwei Möglichkeiten zu ihrer Überwindung diskutiert und experimentell geprüft. Der erste im Prinzip sehr elegante Vorschlag geht dahin, den Film bei der Messung mit einem solchen Absorber (Kassettenbaustoff) zu umgeben, daß das Mehr an Schwärzung der weicheren Strahlung durch ein gleiches Mehr an Abschwächung der den Film treffenden Wirkungsdosis gerade ausgeglichen wird. Die von Hasché im Bereich von 0,08–4,6 mm *Cu* HWS (55 bis 500 kV, Röhrenspannung) durchgeführte Prüfung von *Cu* auf seine Eignung als solcher Absorber ergibt eine gegenüber der Filmempfindlichkeitszunahme viel zu starke Absorptionszunahme nach weicheren Strahlen hin. Bezüglich anderer Baustoffe äußert sich Hasché: „Es konnte bisher kein Stoff gefunden werden, dessen Absorptionsänderung in Abhängigkeit von der Wellenlänge der Röntgenstrahlung mit genügender Annäherung denselben Verlauf nimmt wie die Empfindlichkeit des vorliegenden Agfafilms." Aber selbst wenn die Verwirklichung eines solchen Absorbers gelänge, so ist zu dieser Lösung grundsätzlich zu sagen, daß sie den schon bei der Diskussion der von Bouwers und van der Tuuk vorgeschlagenen Methode erwähnten Nachteil mit sich bringt, daß durch diesen Absorber immer eine zusätzliche Schwächung der den Film treffenden Dosis und damit eine grundsätzliche Minderung der Empfindlichkeit einträte, ein Nachteil, der angesichts der Unmöglichkeit, Verstärkerfolien anwenden zu können, und angesichts der heute nur zur Verfügung stehenden Filmempfindlichkeiten einerseits und der in der Praxis meist sehr guten Strahlenschutzbedingungen anderseits sehr schwer wiegt. Der zweite Vorschlag Haschés besteht in der zahlenmäßigen Festlegung der Filmempfindlichkeit für die verschiedenen Wellenlängen (HWS) und der entsprechenden Berücksichtigung bei der Auswertung der Schwärzung in r. Hasché gibt dabei folgende Tabellen seiner Meßergebnisse. Grundsätzlich ist der von Hasché mit seiner zweiten Lösung beschrittene Weg sehr brauchbar. Insbesondere möchten wir den von ihm gegebenen Hinweis auf die besonderen praktischen Vorzüge der photographischen

Tabelle I

Halbwertschicht in mm *Cu*	Filmempfindlichkeit	Halbwertschicht in mm *Cu*	Filmempfindlichkeit
Ra	1,0	0,25	10,3
4,6	1,0	0,2	10,3
1,9	5,3	0,1	15,8
0,9	10,2	0,08	13,2

Tabelle II

Strahlenqualität	Filmempfindlichkeit
Oberflächentherapie und Diagnostik	16
Tiefentherapie 0,5 mm *Cu*	10
Tiefentherapie Thoraus	5
Hochvolt über 500 kV	1
Radium, 0,5 mm *Pt*	1

Methode bei Messungen außerhalb des Laboratoriums unterstreichen. Allerdings ist, wie oben schon festgestellt, mit einer Festlegung der Wellenlängenabhängigkeit der Filmempfindlichkeit die Aufgabe noch nicht voll gelöst, da durch die Erweichung der Streustrahlung noch eine zusätzliche Verschiebung der HWS eintritt, die durch eine Eichung mittels der Primärstrahlung nicht erfaßbar ist. Die Einteilung in 5 große Härte- bzw. Wellenlängengebiete nach Tabelle II erscheint uns jedenfalls für eine genauere Messung als zu grob; auch ist sie auf die bei der Grobstrukturuntersuchung in der Technik gegebenen völlig anderen Verhältnisse nicht übertragbar. Ferner erscheint uns für die in der Praxis meist anzutreffenden guten Strahlenschutzbedingungen die von Hasché gewählte Eichdosis von 900 mr zu groß. Die Praxis verlangt eine Dosismessung bis herunter zu wenigen mr. Die Brauchbarkeit eines Verfahrens muß darum auch mit diesen Dosen erprobt werden.

Die vorstehend an Hand der wichtigsten Arbeiten gegebene kurze Literaturübersicht läßt zusammenfassend folgende Feststellungen (1–4) und Forderungen (I–III) formulieren:

1. Die photographische Methode ist bezüglich Meßgenauigkeit, -empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit für die Zwecke der relativen Dosimetrie bei Röntgenstrahlen voll geeignet.
2. Die photographische Methode ermöglicht bei gegebener HWS der Strahlung durch entsprechenden ionometrischen Eichanschluß auch eine Dosismessung in r.
3. Die photographische Methode ist für dosimetrische Zwecke nur ohne die Anwendung von Verstärkerfolien brauchbar, da nur dann die wesentliche Voraussetzung intensitätsunabhängiger, schwellenwertfreier Meßanzeige gegeben ist.
4. Die photographische Methode hat gegenüber den ionometrischen Verfahren große praktische Vorzüge: Fehlen des Selbstablaufs, dokumentarisch-objektive Festlegung des Ergebnisses, beliebige Ausdehnung der Meßzeit ohne Gerätewartung oder Selbstablauf, geringe Größe und geringes Gewicht der Kassette, Versandmöglichkeit über große Entfernungen.

I. Um auch bei beliebiger HWS der Strahlung eine Dosismessung in r durchführen zu können, muß der genaue kurvenmäßige Verlauf der Abhängigkeit der Schwärzung von der Wellenlänge (HWS) festgestellt werden.

II. Um auch bei unbekannter HWS der Strahlung (Erweichung der Streustrahlung) eine Dosismessung in r durchführen zu können, muß ein Eichanschluß bei der Messung selbst vorgenommen werden.

III. Um auch die bei guten Strahlenschutzbedingungen gegebenen, die genetische Toleranzdosis wesentlich unterschreitenden Dosen genau messen zu können, muß eine Bestimmung der Meßgenauigkeit im Bereich kleiner, den Grundschleier wenig überschreitender Schwärzungen durchgeführt werden.

§ 3. Die Schwärzungskurve der Photoemulsion; Wellenlängenabhängigkeit bei Röntgenstrahlen

Die Verwendung der durch Bestrahlung bewirkten Schwärzung der Photoemulsion zum Zwecke der Messung der Strahlendosis hat die Kenntnis des Zusammenhanges zwischen der eingestrahlten Energie und der erzeugten Schwärzung zur Voraussetzung. Die Schwärzung der Photoemulsion ist definiert durch die bekannten, eindeutig festgelegten Begriffe „Extinktion", „Opazität" und „Schwärzung". Die exakte Messung dieser Größen ist nicht einfach. Die verschiedenen Fehlerquellen lassen sich jedoch ausschalten, wenn man dafür Sorge trägt, daß alle miteinander zu vergleichenden Schwärzungen unter genau den gleichen Bedingungen gemessen werden. Die Auswertung der so gewonnenen Wertepaare Strahlendosis und Schwärzung liefert bei Auftragung der Belichtung (Strahlendosis) in logarithmischem Maßstabe die bekannte S-förmige Schwärzungskurve. Bezüglich dieser Schwärzungskurve ist im einzelnen folgendes zu bemerken:

Wie allgemein bekannt, zeigen die mit sichtbarem Licht erzielten Schwärzungskurven einen Schwellenwert, ein geradliniges Stück und eine Umkehrung bei hohen Belichtungswerten sowie den sog. Schwarzschild-Effekt. Die Wirkung der Röntgenstrahlen unterscheidet sich von derjenigen des Lichtes durch das Fehlen sowohl des Schwellenwertes als auch des Schwarzschild-Effektes, indem hier das Bunsen-Roscoesche Gesetz $W = f(I \cdot t)$ direkt (ohne die Korrektion durch den Exponenten p) gilt. Doch kommt dieser Unterschied bei der üblichen Darstellungsweise der Schwärzungskurve (logarithmisch geteilte Abszisse) nicht merklich bzw. überhaupt nicht zur Darstellung. Auch die Röntgenschwärzungskurve beginnt mit einem horizontalen und dann schwach gekrümmten Teil, zeigt dann ebenfalls einen (im allgemeinen allerdings nicht sehr ausgeprägten) geradlinigen Teil und geht schließlich in die sog. Umkehrung über — sofern die Bestrahlung nicht früher abgebrochen wird, weil dieser Teil kein praktisches Interesse mehr bietet. Weil im Bereiche des mittleren Teiles gleiche (prozentuale) Belichtungsschritte

gleiche (proportionale) Dichteschritte bewirken, nennt man ihn den Bereich der normalen Exposition.

Für die Zwecke der Messungen auf dem Gebiete des Strahlenschutzes hat man es im allgemeinen nur mit schwachen Belichtungen zu tun und ist daher genötigt, im ersten Teil der Kurve zu arbeiten. Die übliche Darstellung der Schwärzungskurve über logarithmischer Abszisse unterdrückt jedoch gerade das Gebiet der ersten Belichtungsschritte, indem sie es nach links ins Unendliche rückt ($\log 0 = -\infty$). Es erweist sich daher vielfach die Darstellung über „linear" (gleichmäßig) geteilter Abszisse günstiger. In dieser Darstellung beginnt die Kurve bei der Abszisse Null mit dem der Durchlässigkeit der unbelichteten Photoschicht (nach der Entwicklung) entsprechenden Dichtewert, dem sog. Grundschleier, und steigt zunächst fast geradlinig an; bald tritt jedoch eine immer mehr zunehmende Abweichung vom geradlinigen Verlauf (nach unten) in Erscheinung. (Sie beginnt genau genommen, wenn auch zunächst noch kaum merklich, schon im allerersten Teil.) Dieser Verlauf erinnert an die Kurve der Logarithmusfunktion, und tatsächlich bildet die Form $D = C \cdot \log(1 + B)$ nach dem Vorgang von Buse u. a. eine gute Näherung für die Abhängigkeit der Dichte D von der Belichtung B im Bereich kleiner Belichtungswerte.

Sowohl beim optischen Licht als auch bei Röntgenstrahlen kann eine Schwärzungskurve über die mit ihrer Hilfe zu ermittelnden Belichtungsbeträge nur Auskunft geben, wenn die Zusammensetzung der Strahlung (nach Wellenlängen) festgelegt oder wenigstens festgehalten ist. Eine Untersuchung des Kurvenverlaufs für Strahlungen verschiedener Wellenlängen ergibt abweichende Kurvenform. Wo es daher nicht möglich ist, die Stufen der Eichtreppe direkt mit der gleichen Strahlung zu „drucken", deren Intensität mit Hilfe der Photoschicht ermittelt werden soll, entsteht die Aufgabe, für die Aufnahme der Eichtreppe eine Strahlung entsprechenden Wellenlängenbereichs (Härte) herzustellen. Daß der letztere, sofern es sich dabei um die bei Strahlenschutzmessungen im wesentlichen nur in Frage kommenden Streustrahlen handelt, im allgemeinen gar nicht oder zum mindesten nicht genau genug bekannt ist, bildet den Haupteinwand gegen die Verwendung der Photoemulsion zu solchen Untersuchungen.

Für die Zwecke der medizinisch-therapeutischen Anwendung der Röntgenstrahlen bzw. für die Frage des praktischen Strahlenschutzes des Menschen wäre bekanntlich eine absolute Energiemessung der Röntgenstrahlen ohne jeden Wert, da bei verschiedener Strahlenhärte bei gleicher absoluter Energie des „Röntgenlichtstromes" die im Gewebe absorbierten, d. h. zur Wirkung kommenden Anteile stark verschieden sind. Man hat deshalb zur praktischen Dosismessung bei Röntgenstrahlen eine Strahlenwirkung herangezogen, die in ihrer Wellenlängenabhängigkeit der Wirkung auf das biologische Gewebe sehr nahe gleich ist, die Luftionisation, und hat als Dosiseinheit das Röntgen (r) festgesetzt. Auch die Belichtung der Photoemulsion muß deshalb bei dosimetrischen Untersuchungen in r erfolgen. Da aber die Absorption in der Photoemulsion von der in der Luft verschieden ist, erzeugen gleiche r-Beträge bei verschiedenen Wellenlängen (Strahlenhärten) verschiedene Schwärzungen. Infolgedessen verläuft die Wellenlängenabhängigkeit der Luftionisation bzw. der biologischen Wirkung anders als die der photographischen Wirkung der Röntgenstrahlen; eine Verschiedenheit, die vor allem in der Nähe der Absorptionsbandkanten der schweren Komponenten *Ag* und *Br* der Photoemulsion in Erscheinung tritt. Die Auswirkung dieser Gesetzmäßigkeit sei an Hand der (im einzelnen weiter unten erläuterten) Fig. 7 und 10 anschaulich gemacht. Ein und dieselbe Schwärzung, z. B. 0,04, erfordert je nach der Härte (Röhrenspannung bzw. Halbwertsschicht) der verwendeten Röntgenstrahlen eine ganz verschiedene Belichtungsdosis, und zwar nimmt von weichen Strahlen her beginnend die für eine bestimmte Schwärzung erforderliche Dosis (56 mr) zunächst ab, durchläuft ein Minimum bei etwa 75 kV (32 mr) und wächst dann ständig bis in den Bereich harter Therapie- (80 mr) und schließlich Radiumstrahlen (650 mr). Es sei hier schon die grundsätzliche Bemerkung vorweggenommen, daß, wie die Fig. 7 und 10 zeigen, die durch diese verschiedene Wellenlängenabhängigkeit der Luftionisation und der photographischen Wirkung der Röntgenstrahlen entstehenden Unterschiede beträchtlich sind, und ihre Vernachlässigung, etwa bei Durchführung einer grob orientierenden Dosismessung, insbesondere bei harten und sehr harten Strahlen, größere Fehler im Gefolge haben kann. Besonders verwickelt wird der Sachverhalt noch durch den Umstand, daß diese Wellenlängenabhängigkeit der photographischen gegenüber der Luftionisationswirkung keinen monotonen Gang aufweist, sondern ein Maximum bzw. Minimum durchläuft, das gerade in einem relativ häufig benutzten Wellengebiet liegt. Wir haben deshalb in der vorliegenden Arbeit diesen Faktor, der den Unterschied zwischen der Luftionisation und der photographischen Wirkung angibt, in seiner Wellenlängenabhängigkeit etwas eingehender, als dies bisher geschehen ist, untersucht.

Mit einer solchen sorgfältigen Bestimmung des quantitativen Verlaufes der schwärzenden Wirkung gleicher r-Dosen verschiedener Strahlenhärte ist aber für Strahlenschutzmessungen die meßtechnische Aufgabe der Erfassung der Raum- und Körperdosen noch keineswegs gelöst. Es ist ja durch Angabe der Scheitelspannung bzw. HWS der Primärstrahlung über die Härte der Streustrahlung noch nichts ausgesagt, da letztere bekanntlich durch die mehrfache Streuung [mehrfacher Compton-Effekt in ausgedehnten Streukörpern, Rajewsky (21)] eine von Fall zu Fall verschieden große Erweichung erfährt. Eine Auswertung der erhaltenen Schwärzungen in r ist deshalb nur möglich, wenn die der Auswertung der Filme zugrunde gelegte Eichtreppe mit einer der Härte (HWS) der zu messenden Strahlung gleichen Härte der Eichstrahlung aufgenommen worden ist. Die oben kurz beschriebenen früheren Anwendungen der photographischen Methode haben, soweit sie nicht nach Lage der Versuchsbedingungen überhaupt von vornherein entweder mit einer bestimmten, stets gleichen Strahlenhärte arbeiteten oder den Einfluß der Wellenlängenabhängigkeit überhaupt vernachlässigten, diese Schwierigkeit näherungsweise zu bewältigen versucht. Grundsätzlich war aber damit ein nicht unwichtiger Teil der „Messung" in „Schätzung" übergeführt und die Methode aus der Gruppe der exakten quantitativen Meßverfahren ausgeschieden. Außerdem ist, soweit diese Methoden die Verwendung zusätzlicher Absorber (Stufenkeil) zur Erfassung der Strahlenhärte vorsehen, noch folgender Einwand speziell im Hinblick auf die Anwendung der Methode zur Strahlenschutzmessung zu erheben: Das photographische Verfahren hat praktisch nur da Sinn und Nutzen, wo es bei Bestimmung von Körperdosen die Sievert-Kammer übertrifft. Das ist aber ausschließlich das Gebiet kleinster Schwärzungen im Bereich von Dosen einiger weniger mr. In diesem Bereich wird aber durch die zusätzliche Absorption im Stufenkeil eine beträchtliche Minderung der ohnehin schon geringen, in der Nähe des Grundschleiers liegenden Schwärzung bewirkt, so daß die vergleichende Auswertung der verschiedenen Schwärzungsstufen nur bei entsprechend stark verlängerter Expositionszeit möglich und damit die Empfindlichkeit des Verfahrens entscheidend vermindert wird. Wir haben deshalb zur quantitativen Berücksichtigung der Wellenlängenabhängigkeit der photographischen Methode einen anderen Weg beschritten. Bei Ausführung einer praktischen Messung kommt es, wie gesagt, darauf an, entweder die Eichung des Filmmaterials mit einer der Meßstrahlung gleichen Strahlenhärte vorzunehmen oder die mit einer beliebigen, aber bekannten Strahlenhärte aufgenommene Eichkurve auf die Schwärzungskurve der bei der Messung vorliegenden Strahlenhärte umzurechnen. Wir haben letzteres in der Weise erreicht, daß bei der praktischen Messung außer den die Körperdosen messenden Filme an einer geeigneten Stelle größerer Streustrahlungsintensität (damit auch in der Ionometerkammer für die genaue Messung hinreichender Ladungsverlust erzielt wird) eine Filmkassette und eine Ionometerkammer gleichzeitig exponiert und einer größeren Strahlendosis (100–200 mr) ausgesetzt wurden. Das so gewonnene Wertepaar — Dosis in r und Schwärzung — liefert dann einen Meßpunkt der aufzusuchenden Schwärzungskurve unbekannter Härte. Und es ist nun möglich (siehe weiter unten), mit Hilfe dieses experimentell gewonnenen Vergleichspunktes die gesicherte Schwärzungskurve zu ermitteln. Es stellt also dieser Meßvorgang eine Härtemessung der sich in unbekannten Anteilen aus Primär- und Streustrahlung zusammensetzenden Meßstrahlung dar. Außer diesem genauen Verfahren kann in Fällen einer mittelharten oder harten Strahlung, wie sie bei technischen Grobstrukturuntersuchungen meist gegeben ist, eine Vereinfachung in der Weise vorgenommen werden, daß die Eichtreppe mit einer der Primärstrahlung entsprechenden Strahlenhärte aufgenommen wird. Dann liefert das photographische Verfahren Strahlenschutzdosen, die einheitlich um ein geringes größer (Sicherheitsfaktor!) sind als die wahren Werte, da in dem genannten Bereich mittelharter und harter Strahlungen die schwärzende Wirkung gleicher r-Dosen mit zunehmender Härte einheitlich abnimmt.

§ 4. Vorversuche

Für die Durchführung der experimentellen Untersuchung standen für den zu untersuchenden Spannungsbereich von 40 kV_s bis 180 kV_s zwei Apparate zur Verfügung, und zwar für den Bereich von 40–80 kV_s ein Halbwellenapparat (Meteor) mit Siederöhre und für den Bereich von 70–180 kV_s ein Apparat in Greinacher-Verdoppelungsschaltung (Constantos) mit Therapieröhre in Tuto-Haube. Die Härtebereiche waren dabei, in HWS ausgewertet, überlappend gewählt (Fig. 1), so daß ein guter Anschluß der mit den beiden Strahlengebern erhaltenen Resultate gewährleistet war. Als Maß der Strahlenhärte ist in der Darstellung der Ergebnisse immer einheitlich die HWS in mm *Cu* gewählt, die Röhrenspannungen in kV_s sind in Anbetracht der verschiedenen Spannungsform der beiden Apparate nur zur Orientierung mit angegeben. Was die

Filterung der verwendeten Röntgenstrahlungen betrifft, so wurde sie so gewählt, daß ein gleichmäßiger „Homogenitätsgrad" für alle Spannungen erreicht wurde. Zur Charakterisierung der erzielten Homogenisierung der Strahlung

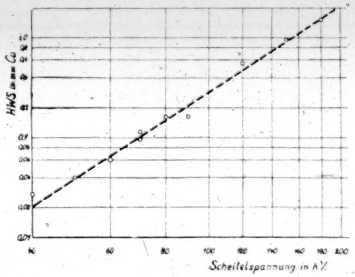


Fig. 1. Halbwertschicht und Scheitelspannung der für die einzelnen Meßreihen verwendeten Röntgenstrahlen.
○: Halbwellenapparat (Meteor); □: Gleichspannungsapparat (Constantos).

wurde der „Homogenitätsgrad" h nach Christen, d. h. das Verhältnis der zweiten zur ersten HWS in *Cu* angewandt, und zwar wurde dafür ein Wert von 1,6 gewählt („Gebiet mittelharter und praktisch ausreichender Homogenität", Holthusen und Braun). Die Bestimmung der HWS wurde dabei einheitlich für die harten und weichen Spannungen in *Cu* vorgenommen, entgegen der sonstigen Gepflogenheit, im Diagnostikbereich die Messung und Angabe in *Al* vorzunehmen. Es ergaben sich so die in der nachstehenden Tabelle III und in Fig. 1 dargestellten

Tabelle III

U_R	Filter		HWS
kV	mm *Cu*	mm *Al*	mm *Cu*
40		0,8	0,027
50		1,5	0,040
60		2,3	0,060
70		4,0	0,090
80		6,0	0,160
70		4,0	0,115
90	0,12	1,0	0,165
120	0,32	1,0	0,550
150	0,50	1,0	0,950
180	0,82	1,0	1,50

Werte. Die erste Kolonne der Tabelle III gibt die Scheitelspannung an der Röhre, die zweite und dritte das verwendete Filter und die vierte die durch ionometrische Messungen erhaltene HWS in mm *Cu* an. Zum Zwecke der Verwendung abgerundeter Filterdicken wurde dabei für den Homogenitätsgrad h ein Streubereich von 1,5–1,7 zugelassen. Die eigentlichen Schwärzungsmessungen wurden ausschließlich an Filmmaterial des Formates 18 × 24 durchgeführt unter Verwendung einer Bleikassette, die 54 kreisrunde Löcher für Einzelfelder von 14 mm Durchmesser besaß, deren jedes für sich mit einem Bleipfropfen verschließbar war. Das Strahlenbündel wurde mit einer einstellbaren viereckigen Lamellenblende so ausgeblendet, daß es die Bleikassette gerade voll bestrahlte. Zur Vermeidung fälschender Zusatzstreuungen waren die Kassette und der ganze Aufbau so angeordnet, daß alle nicht die Meßfelder durchsetzenden Röntgenstrahlen auf der Stirnwand der Kassette im Blei abgefangen wurden. Die Strahlenbündel der Meßfelder durchsetzten erst zwei Schichten schwarzen Papieres, dann den Röntgenfilm, dann wieder zwei Schichten schwarzen Papieres und schließlich eine dünne Kartonhinterlegung und durchliefen anschließend einen mehr als 3 m langen Luftweg. Vorversuche bezogen sich auf die relative Empfindlichkeit verschiedener Filmsorten. Es wurden verglichen: Agfa-Super-Spezial, Agfa-Sino[3]), Schleußner-Super-Ixo und Schleußner-Doneo. Da sich bezüglich der Empfindlichkeit keine größenordnungsmäßigen Unterschiede ergaben, andererseits alle Fabrikate in gleicher Weise eine gewisse Schwankungsbreite der Empfindlichkeit zeigten, wurden die Untersuchungen in der Hauptsache an einer einzigen Filmsorte durchgeführt, und zwar wurde dazu aus praktischen Gründen der Super-Ixo der Firma Schleußner gewählt, weil uns auf diese Weise durch das freundliche Entgegenkommen der Schleußner-Werke die Möglichkeit geboten war, immer mit frischen Emulsionen zu arbeiten. Auf den genannten Film beziehen sich daher alle unten wiedergegebenen Meßresultate.

Die Schwankung der Filmempfindlichkeit von Blatt zu Blatt machte es notwendig, alle Variablen gemeinsam auf einem Blatt zu untersuchen. Aus diesem Grunde wurde nach verschiedenen Vorversuchen die genannte Kassette mit 54 Einzelfeldern hergestellt. Die gleichmäßige Strahlenintensitätsverteilung über alle Felder wurde durch einen sehr großen Fokus-Filmabstand erreicht und besonders nachgeprüft.

Einen ersten Überblick über die Leistungsfähigkeit der zu verwendenden Filmsorte lieferte die Aufnahme der vollständigen, d. h. bis in den Bereich der Umkehrung getriebenen Schwärzungskurve, aufgenommen mit einer Strahlung mittlerer Härte (0,125 mm *Cu* HWS) und

3) Herrn Prof. Eggert im Zentrallaboratorium der Agfa, Wolfen, danken wir bestens für die Überlassung der benützten Agfa-Filme.

entwickelt nach der für alle Messungen eingehaltenen (siehe unten!) Entwicklungsmethodik. Die Schwärzungskurve ist in Fig. 2 in der vielfach angewendeten Darstellung über logarithmischer Belichtungsabszisse wiedergegeben. Von einem Grundschleier des Wertes 0,06 aus steigt die Schwärzung erst schwach, dann steiler an und erreicht ohne einen ausgesprochen geradlinigen

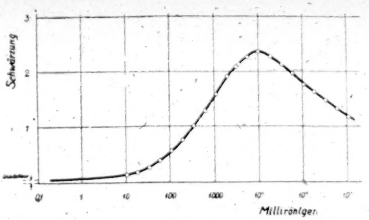


Fig. 2. Vollständige Schwärzungskurve für die HWS 0,156 mm Cu (Schleußner-Super-IXO-Film). Belichtung logarithmisch.

Teil ihr Maximum mit dem Wert 2,36 bei der Belichtungsdosis 10 r, um dann bei höherer Belichtung wenn auch langsamer wieder abzufallen bis auf den Wert 1,2 bei der höchsten gegebenen Dosis von 1000 r.

Die von den Untersuchungen mit optischem Licht her übernommene übliche Darstellung der Schwärzungskurve über logarithmischer Belichtungsabszisse verführt leicht zur Annahme eines sog. Schwellenwertes auch für Röntgenstrahlenbelichtung; erfahrungsgemäß erschwert sie jedenfalls das Verständnis der Zusammenhänge, indem sie den Anfangsteil der Kurve nach links hin ins negativ Unendliche rückt (siehe oben!), während dieser Anfangsteil für allerlei Untersuchungen, so insbesondere bei den Strahlenschutzmessungen, gerade das Hauptinteresse besitzt. Auch ist die Interpolation zwischen den logarithmischen Werten der Abszisse zur direkten Entnahme des zu einer bestimmten Schwärzung gehörigen Belichtungswertes auch für den Geübteren schwierig.

Wir ziehen deshalb für den Fall der Belichtung mit Röntgenstrahlen die Darstellung der Schwärzungskurve über linear geteilter Abszisse vor. Für den Fall, daß auch der Verlauf der Kurve bei höheren Dosen benötigt wird, läßt sich ein Überblick über den gesamten Verlauf leicht in der in Fig. 3 gewählten Darstellung erhalten, wo die Abszisse in relative Einheiten eingeteilt ist und der bei den einzelnen Kurven angemerkte Parameter den Faktor liefert, mit dem die Abszissenwerte zur Ermittlung des zu der betreffenden Kurve gehörenden Belichtungsbereiches zu multiplizieren sind.

(Die im wesentlichen den Kurventeil jenseits des Maximums zur Darstellung bringenden Äste $f = 100$ und $f = 1000$ interessieren für den Zweck der vorliegenden Arbeit nicht; sie verwirren die durch die drei ersten Äste gewährte Anschaulichkeit etwas, sind aber doch wiedergegeben, weil über den Vorgang der Solarisation bei Röntgenstrahlen noch wenig Material vorliegt.)

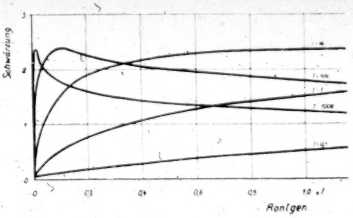


Fig. 3. Schwärzungskurve nach Fig. 2. Belichtung linear.

Es liegt nahe, in Anbetracht der Aufgabenstellung der Messung sehr kleiner Röntgendosen an die Verwendung von Verstärkerdoppelfolien zu denken, zumal es für diesen Zweck in keiner Weise auf Zeichenschärfe ankommt, man also die höchstverstärkenden Folien voll ausnutzen könnte. Wir haben diese Frage, obwohl sie, wie oben erwähnt, bereits von Behnken untersucht und geklärt worden ist, noch einmal näherer experimenteller Prüfung unterzogen, da die außerordentlich hohen Verstärkungszahlen, welche moderne Folien aufweisen, einen sehr verlockenden Gewinn an Empfindlichkeit versprechen. Es kam uns bei dieser experimentellen Prüfung ausschließlich darauf an, mit und ohne Folien Röntgenschwärzungen bei Dosisleistungen zu erzielen, wie sie bei Strahlenschutzmessungen unter den Bedingungen besten Strahlenschutzes vorkommen, d. h. im Dosisleistungsbereich von etwa 10^{-8} r/sec. Die exakte, reproduzierbare Herstellung solcher Dosisleistungen erwies sich als unerwartet schwierig. Bei Abschwächung des primären Bündels durch extrem starke Filterung ergab sich, daß trotz sorgfältiger Abschirmung aus kleinsten Leckstellen der Anordnung auf Umwegen eine Streustrahlung zum Meßfilm gelangte, welche die von der Primärstrahlung erbrachte Dosisleistung unter Umständen weit übertraf. Wir gingen deshalb schließlich dazu über, die kleinen Intensitäten unter Vermeidung jeglicher, das übliche Homogenisierungsfilter übersteigender zusätzlicher Filterung ausschließlich durch extreme Verminderung des Röhrenstromes und extreme Vergrößerung des Fokus-Filmabstandes herzustellen. Der endgültige

Aufbau bestand aus einer Metalixröhre, die bei 1 Mikroampere Röhrenstrom im freien Innenteil eines geräumigen Treppenhauses senkrecht nach oben strahlte gegen eine hängende, bis 7,50 m entfernt angeordnete „Gondel", welche die Filmkassette trug. Die Dosisleistung betrug in diesem Abstand rund 10^{-8} r/sec und konnte durch Verringerung des Abstandes ohne Änderung der Betriebsbedingungen der Röhre um etwa 5 Zehnerpotenzen gesteigert werden. Tabelle IV zeigt die Ergebnisse einer mit dieser Anordnung durchgeführten Vergleichsmessung. Die Meßwerte zeigen, daß bei der Dosisleistung von $1{,}1 \cdot 10^{-8}$ r/sec die Verstärkungswirkung der Folie (Heyden-Versuchsfolie *ZnS*) sehr stark zurückgeht.

Tabelle IV

Dosisleistung	Belichtungszeit	Belichtung	Schwärzung ohne Folie	Schwärzung mit Doppelfolie	Verstärkung
$1{,}9 \cdot 10^{-5}$ r/sec	500"	9,5 mr	0,15	1,58	etwa 100mal
$1{,}1 \cdot 10^{-8}$ r/sec	$1{,}03 \cdot 10^{6}$"	11,5 mr	0,18	0,96	etwa 20mal

Bezüglich der Entwicklung wird für meßtechnische Zwecke mitunter die Forderung der sog. „Ausentwicklung", d. h. der völligen Entwicklung aller gesetzten Silberkeime, erhoben. Insbesondere soll durch die Ausentwicklung der geradlinige Anfangsteil der Schwärzungskurve

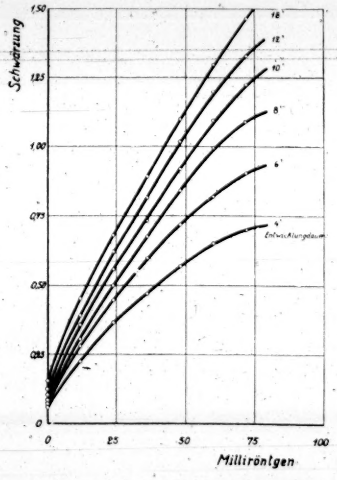


Fig. 4. Einfluß der Entwicklungsdauer (Agfa-Rodinal 1:20, 18°) auf die Schwärzungskurve.

besonders lang werden. Dies ist z. B. von Friedrich, Henschke und Schulze (18) im einzelnen festgestellt worden. Auch wir haben diese Frage experimentell untersucht, indem einheitlich mit je 6-Feldern belichtete Filmstreifen einer zeitlich abgestuften und schließlich extrem langen Entwicklung unterworfen wurde. Das Ergebnis zeigt Fig. 4. Danach ist ein völliges Geradlinigwerden in dem von den genannten Autoren angegebenen Umfang auch bei Inkaufnahme einer erheblichen Steigerung des Grundschleiers nicht erreicht worden. Dagegen gelingt es so, die Empfindlichkeit des Filmmaterials erheblich zu steigern; man erhält Schwärzung 0,5 über Grundschleier schon bei einer Belichtung von 22 mr und entsprechend 1,0 bei 50 mr. Gleichzeitig ist aber der Grundschleier auf den Wert 0,155 gestiegen. Eine derartige Steigerung des Grundschleiers, ohne die ein Geradlinigwerden nicht erreichbar erscheint, ist aber gerade für die vorliegenden Messungen ganz besonders unerwünscht, da sich in den meisten Fällen die praktisch gegebenen Strahlenschutzdosen und damit Schwärzungen in nächster Nähe des Grundschleiers bewegen. Wir haben aus dieser Erwägung heraus auf die „Ausentwicklung" verzichtet und mit Rücksicht auf die in der Praxis erforderliche umfangreiche Verwendung der Methode einfache Standardbedingungen für die Entwicklung ausgewählt. Es erwies sich für gleichbleibende Resultate die folgende Methodik am geeignetsten: Zwei Entwicklerschalen wurden unmittelbar vor Beginn der Entwicklung mit etwa gleichen Teilen einer in einem Gefäß angesetzten Agfa-Rodinallösung 1:20 von 18° gefüllt. Die gemeinsam zu entwickelnden Filme wurden dann in völliger Dunkelheit unmittelbar hintereinander in eine der Schalen verbracht und dann der Reihe nach unter ständigem Bewegen und Umwenden in die zweite Schale umgesetzt, von dort wieder zurück und so fort, bis ein Klingelzeichen den Ablauf von 6 Minuten anzeigte. Anschließend wurden die Filme mit einem Griff in ein Wasserbad verbracht und nach kurzem Wässern gemeinsam fixiert, gewässert und getrocknet. Um ein Zusammenkleben der Filme oder Ankleben am Boden der Schale mit Sicherheit zu vermeiden und eine gleichmäßige Entwicklung zu erreichen,

hat sich diese 2-Schalenmethode als brauchbarer erwiesen als ein Hineinbringen der Filme in Entwicklungsgestelle, welches stets unerwünschtes Berühren und sonstige Verkratzungsgefahr der Filme mit sich bringt. Bezüglich der Entwicklertemperatur haben wir bei der praktischen Verwendung des Verfahrens, da das genaue Einstellen von 18° Umstände verursacht, den Bereich von 16–20° als zulässig erprobt, wenn man gleichzeitig nach der von der Agfa der Rodinalpackung mitgegebenen Temperatur-Zeitkurve die Entwicklungszeit von 6 Minuten entsprechend vergrößert und verkürzt.

Unter diesen Bedingungen sind alle in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Messungen durchgeführt. Besonders eingehend wurde zunächst die Frage der Empfindlichkeit bei kleinsten Dosen geprüft. Da solche kleinsten Dosen nur Schwärzungen hervorrufen, die wenig über dem Grundschleier liegen, ist die Frage der Konstanz des Grundschleiers längs der vollen Fläche eines Filmblattes entscheidend, da ja notwendigerweise der Eichstreifen und die Meßfilme zwar aus dem gleichen Filmblatt geschnitten werden, jedoch an verschiedenen Stellen dieses gleichen Blattes liegen. Unsere Untersuchungen zu diesem Punkte haben ergeben, daß die Gleichförmigkeit des Grundschleiers längs der vollen Fläche eines 18 × 24-Filmblattes anfangs ausgezeichnet ist, mit wachsender Lagerzeit aber sich von Monat zu Monat verschlechtert. Als

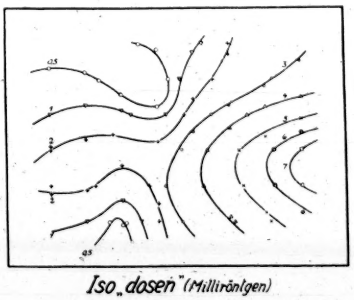


Fig. 5. Grundschleierverteilung über ein länger gelagertes Filmblatt 13 × 18 cm. Schwärzungen in mr ausgewertet.

Beispiel dafür zeigt Fig. 5 das Ergebnis der Photometrierung eines etwa 6 Monate im Bleischrank unseres Institutes gelagerten und dann unbestrahlt normal entwickelten Films.

Nach diesen Vorversuchen wurden in der oben beschriebenen Kassette alle 54 Felder eines Films gleichzeitig mit der gleichen Dosis belichtet, die erhaltenen Schwärzungen in r ausgewertet und nach der Methode der Fehlerquadrate auf den mittleren Fehler untersucht. So wurde für eine Reihe steigender Belichtungsdosen die Kurve der Meßgenauigkeit ermittelt. Sie ist in Fig. 6 dargestellt und zeigt, daß Dosen

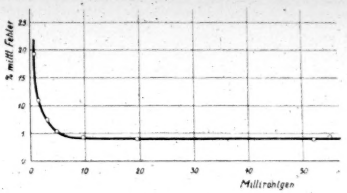


Fig. 6. Mittlerer Fehler der Meßangabe der photographischen Methode für kleine Belichtungen (HWS um 0,1 mm Cu).

von 2–3 mr noch mit brauchbarer Genauigkeit (7–10 Proz. Fehler) zu erfassen sind, während von etwa 5 mr ab die volle, als sehr gut zu bezeichnende Meßgenauigkeit des Verfahrens mit 4 Proz. mittlerem Fehler erreicht ist. Wir möchten dabei betonen, daß dieser Wert von 4 Proz., wie die soeben beschriebene Methodik zeigt, ein rein experimentell und nach sorgfältig eingehaltenem statistischem Verfahren gewonnener Wert ist und nicht, wie meist üblich, aus einzeln abgeschätzten Fehlereinflüssen additiv errechnet ist. Die geringste bei diesen Messungen noch erfaßte Dosis betrug 0,9 mr und ergab eine Schwärzung von 0,01 über den Grundschleier von 0,08.

Es bestand noch die Möglichkeit, daß die Maßnahme des Zerschneidens der Filme, die bei praktischem Einsatz des Verfahrens vor der Belichtung und Entwicklung unumgänglich ist, eine zusätzliche Verschlechterung bewirkt. Wir haben darum auch diesen Einfluß empirisch untersucht, indem wir in 3 Gruppen insgesamt 120mal eine praktische Messung an einer genau bekannten Strahlenschutzdosis durchführten, die den Meßfilmen verabfolgten Dosen im Auswertungsverfahren aber formal als unbekannt behandelten und bestimmten und auch hier den mittleren Fehler aus den Fehlerquadraten errechneten. Tabelle V zeigt das Ergebnis der letzten der drei genannten Gruppen, welche 28 Einzelmessungen umfaßte. Es ergibt sich für die verabfolgte Dosis von 20,0 mr ein Fehler von 4,1 Proz. Dieser Wert liegt in ausgezeichneter Übereinstimmung auf der Kurve Fig. 6. Die Maßnahme des Zerschneidens bringt also keine zusätzliche Verminderung der Meßgenauigkeit.

Tabelle V

Messung Nr.	Durch Auswertung nach der Eichkurve erhaltene Dosis in mr	Abweichung d vom Mittelwert
1	20,0	− 0,2
2	21,3	+ 1,1
3	20,5	+ 0,3
4	19,5	− 0,7
5	20,6	+ 0,4
6	20,2	± 0,0
7	20,8	+ 0,6
8	20,2	± 0,0
9	19,2	− 1,0
10	20,0	− 0,2
11	18,7	− 1,5
12	19,0	− 1,2
13	18,5	− 1,7
14	20,6	+ 0,4
15	21,5	+ 1,3
16	21,3	+ 1,1
17	20,3	+ 0,1
18	20,0	+ 0,2
19	21,3	+ 1,1
20	20,7	+ 0,5
21	19,7	− 0,5
22	20,8	+ 0,6
23	20,0	− 0,2
24	20,1	− 0,1
25	21,1	+ 0,9
26	20,5	+ 0,3
27	19,0	− 1,2
28	21,0	+ 0,8

Tatsächlich eingestrahlte Röntgendosis: 20,0 mr.
Aus der Messung erhaltener Mittelwert: 20,19 mr.
Mittlerer Fehler:

$$\varepsilon = \pm \sqrt{\frac{\Sigma\, d^2}{n \cdot (n-1)}} = \pm 0{,}82\,,$$

$$\varepsilon' = 4{,}1\ \text{Proz.}$$

Ferner wurde der Einfluß der Temperatur beim Tragen des Films am Körper untersucht, indem ein belichteter Filmstreifen 8 Tage lang im Brutschrank unter 37° gehalten wurde, während ein gleichbelichteter Kontrollfilm bei Zimmertemperatur verblieb. Es ergab sich bei der nachfolgenden Entwicklung weder im Grundschleier noch in der Meßschwärzung der beiden Filmstücke ein nachweisbarer Unterschied.

§ 5. Bestimmung der Wellenlängenabhängigkeit

Nachdem so die äußeren Bedingungen, welche die Praxis stellt, in ihrem Einfluß geklärt waren, wurde die prinzipielle Frage der Wellenlängenabhängigkeit der Schwärzung gegenüber der Luftionisation (Definition der r-Einheit) untersucht. Zu diesem Zwecke wurden unter völlig gleichen Bedingungen Schwärzungstreppen mit gleichen Belichtungsdosen bei verschiedenen Strahlenqualitäten hergestellt. Für diese Belichtung wurde die schon genannte Kassette mit 54 Löchern im Deckel in der Weise benutzt, daß die 9 Reihen mit je 6 Feldern mit 9 verschiedenen Strahlenhärten belegt wurden. Um diese verschiedenen Strahlenhärten zu erhalten, wurden am Halbwellenapparat die Röhrenspannungen (Scheitelwerte) 40, 50, 60, 70 und 80 kV, am Gleichspannungsapparat 70, 90, 120, 150 und 180 kV mit den in Tabelle III gezeigten Filtern und HWS gewählt. Für die genaue Ermittlung der HWS-Werte und der Belichtungsdosen in mr standen 2 in der PTR geeichte Meßgeräte zur Verfügung, ein Universaldosismesser nach Rajewsky (22) sowie ein Siemens-Universaldosismesser. Eine Vergleichsmessung ergab Übereinstimmung der Meßwerte beider Instrumente mit weniger als 1 Proz. Abweichung. Die ermittelten Werte der HWS sind bereits in Tabelle III angegeben. Fig. 1 zeigt kurvenmäßig den Zusammenhang zwischen Röhrenspannung U_R und Strahlenhärte (HWS), beide in logarithmischem Maßstab.

Die Belichtungszeiten für die einzelnen Felder der Eichtreppen wurden so gewählt, daß Strahlendosen 30, 60, 90 usw. bis 180 mr gegeben wurden. Die Auswertung der Schwärzungen ergab für jedes verwendete Filmblatt eine Schar von 9 Schwärzungskurven. Fig. 7 zeigt einige der aus vier in der beschriebenen Weise behandelten Filmblättern nach Abzug des Grundschleiers erhaltenen gemittelten Kurven. Um auch den Anfangsteil der Kurven zur Darstellung zu bringen, ist für die Belichtungsdosen der lineare Maßstab gewählt. Da die für die mittleren Strahlenhärten erhaltenen Kurven eng nebeneinander verlaufen, sind in Fig. 7 nur 3 Kurven, die der größten und der kleinsten HWS sowie die der größten spezifischen Schwärzung, dargestellt. Außerdem ist zum Vergleich die mit Radium-Gammastrahlung (Filterung: 2 mm Messing + 2 mm *Al*; Dosismessung in mr mit Kondiometer) erhaltene Schwärzungskurve mit eingezeichnet.

Um das Resultat der angestellten Versuche vollständig und anschaulich zur Darstellung zu bringen, zeigen wir in Fig. 8 ein „Schwärzungsgebirge", in dem Kurven gleicher Schwärzung für die verschiedenen Strahlenhärten in Abhängigkeit von der Belichtungsdosis gezeichnet sind. Die Fig. 8 ist so entstanden, daß über der nach HWS und Belichtungsdosen eingeteilten Zeichenebene die erhaltenen Schwärzungen senkrecht nach oben abgetragen gedacht werden. Die in Fig. 7 dargestellten Schwärzungskurven würden in dieser Darstellung so verlaufen, daß sie in den ihrer HWS entsprechenden Punkten der Ordinatenachse ihren Ausgang nehmend über Parallelen zur Belichtungsachse sich nach rechts hin allmählich über die Zeichenebene erheben, in der Weise, wie sie erscheinen würden, wenn sie

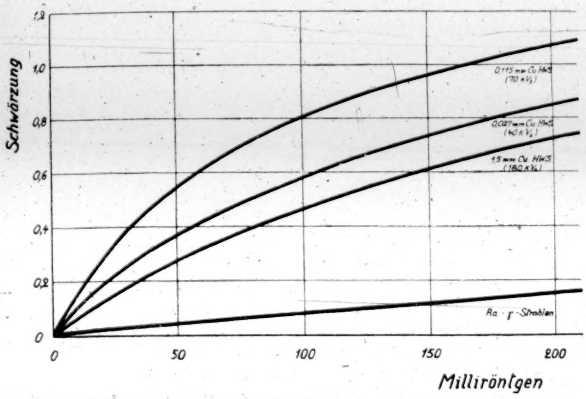


Fig. 7. Schwärzungskurven für drei Röntgenstrahlenhärten und Radium-Gamma-Strahlung.

in Fig. 7 einzeln um die Belichtungsachse nach oben geklappt würden. Durch Horizontalschnitte, die man sich in Höhen, welche runden Schwärzungswerten entsprechen, durch das so entstandene „Gebirge" gelegt denkt, entstehen dann „Höhenschichtlinien" (Niveaulinien) gleicher Schwärzung, die man vielleicht „Isodensen" nennen könnte. Diese in die Zeichenebene herunterprojiziert, zeigt Fig. 8.

Aus dem Kurvenverlauf ersieht man, daß die größte Schwärzung, die durch eine bestimmte Belichtungsdosis erreichbar ist, bei Strahlenhärten um eine recht kleine HWS herum, etwa beim Werte 0,15, erzeugt wird, während Strahlenhärten darunter und darüber wesentlich weniger wirksam sind.

Der Zusammenhang zwischen Schwärzung und Strahlenhärte wird deutlicher, wenn man sowohl für die Belichtungsdosen als auch für die Strahlenhärten zum logarithmischen Maßstab übergeht, wie in Fig. 9 (unter Vertauschung von Abszisse und Ordinate) geschehen. Die „Isodensen" gleichen sich nun hier völlig und sind nur in der Höhe gegeneinander parallel verschoben. Das bedeutet, daß tatsächlich der Quotient zweier bei zwei verschiedenen Strahlenhärten zu einer bestimmten Schwärzung führenden Belichtungsdosen — der sich in der seitlichen Erhebung der einzelnen Kurven über ihren Minimumswert ausdrückt — für alle Schwärzungen im untersuchten Bereich konstant ist.

Die durch einen glatten Kurvenverlauf gegebene Interpolation ist in der in Fig. 9 gewählten Darstellungsweise sehr viel genauer möglich und liefert als Abszisse des Kurvenminimums den Wert 0,12—0,13 mm Cu HWS als diejenige Strahlenqualität, bei welcher zur Erreichung einer gegebenen Schwärzung die geringste Belichtungsdosis benötigt wird. Sie entspricht, wie sich aus der für diesen Zweck angelegten Fig. 1 ablesen läßt, einer Röhrenscheitelspannung von etwa 75 kV.

In der, wie schon erwähnt, vielfach gewählten Darstellungsform der Schwärzungskurve über im logarithmischen Maßstab aufgetragener Belichtung kommt dieser Zusammenhang dadurch zum

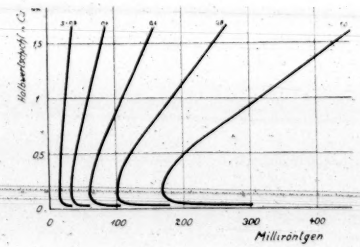


Fig. 8. „Schwärzungsgebirge" in linearem Maßstabe.

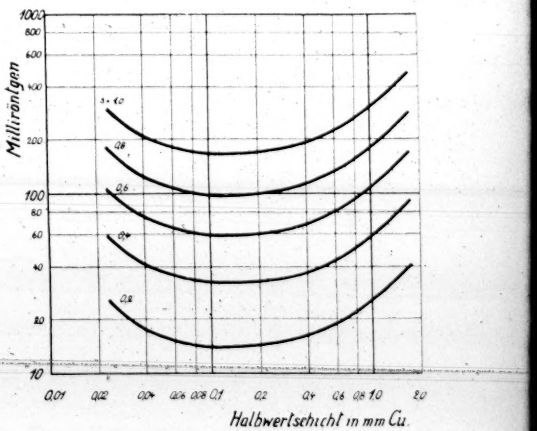


Fig. 9. „Schwärzungsgebirge" in logarithmischem Maßstabe.

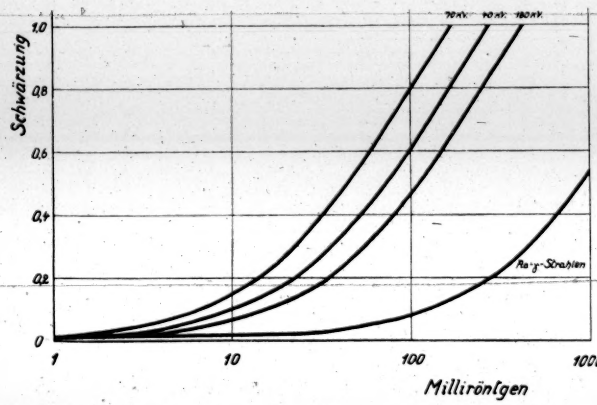


Fig. 10. Schwärzungskurven nach Fig. 7. Belichtung logarithmisch.

Ausdruck, daß die bei verschiedenen Strahlenhärten aufgenommenen Schwärzungskurven eine seitliche Verschiebung zeigen, bei welcher der Kurvenverlauf im übrigen völlig erhalten bleibt, wie ja schon Glocker und Traub (9) gezeigt haben, wenn sie auch damals infolge noch ungenügend geklärten Dosisbegriffes als Abszisse ihrer Kurven die Belichtungsdauer wählen mußten und infolgedessen den Betrag der seitlichen Verschiebung nicht auswerten konnten. Wir zeigen in Fig. 10 in der genannten Darstellungsart die gleichen Schwärzungskurven, die für die Darstellung über der linear aufgetragenen Belichtung in Fig. 7 ausgewählt worden sind.

Die rechnerische Auswertung des verschiedenen Verlaufes der Schwärzungskurven für die einzelnen Strahlenhärten liefert als Resultat der Untersuchung diejenigen „Härtefaktoren", um welche die Belichtungsdosen bei den verschiedenen Strahlenhärten gegenüber der „Minimumstrahlenhärte" vergrößert werden müssen, um gleiche Schwärzungen zu ergeben. Zahlenmäßig ist dabei der Härtefaktor einer Röntgenstrahlung beliebiger HWS definiert als Quotient $\frac{D_t}{D_{opt}}$ der für die Erzielung einer bestimmten Schwärzung erforderlichen Dosis D_t dieser Strahlung, dividiert durch die für die Erzielung der gleichen Schwärzung erforderliche Dosis D_{opt} einer Strahlung der „optimalen" HWS größter schwärzender Wirkung ($HWS_{opt} = 0{,}125$ mm Cu).

Tabelle VI

HWS in mm Cu	Härtefaktor
0,027	1,63
0,040	1,23
0,060	1,12
0,096	1,03
0,160	1,04
0,115	1,00
0,165	1,03
0,550	1,28
0,950	1,79
1,50	2,50
[Ra-γ-Strahlung]	20

Tabelle VI zeigt die für die Härtefaktoren erhaltenen Werte, und Fig. 11 gibt die entsprechende Kurve wieder. Wie man sieht, ist der Kurvenverlauf stark unsymmetrisch; rechts der Minimumstrahlenhärte steigt der Härtefaktor ziemlich gleichmäßig an und erreicht für die höchste verwendete Röhrenspannung 180 kVs den Wert 2,5. Links des Minimums ist der Anstieg sehr viel steiler; er führt bis zum Wert 1,6 für die kleinste Röhrenspannung 40 kVs.

Es ist von Interesse, diese Werte mit den von Haschè (Tabelle I) gegebenen zu vergleichen. Dazu müssen diese Werte der Tabelle I jedoch zunächst mit dem von uns gewählten anderen Bezugswert umgerechnet werden, denn Haschè hat, aufbauend auf seinen Messungen mit Radium-Gammastrahlung, die Filmempfindlichkeit für diese Radium-Gammastrahlung gleich 1 gesetzt, während wir den Härtefaktor einer Strahlung optimaler schwärzender Wirkung gleich 1 setzen. Führt man diese Umrechnung der Werte der Tabelle I durch (dividieren in 16,3 als Dividend), so ergibt sich, daß die Werte

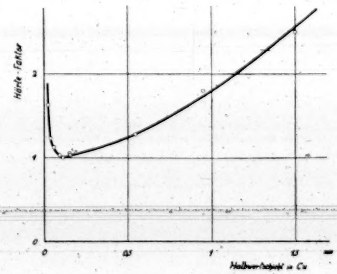


Fig. 11. Abhängigkeit des „Härtefaktors" von der Halbwertschicht der Strahlung. HWS in linearem Maße.

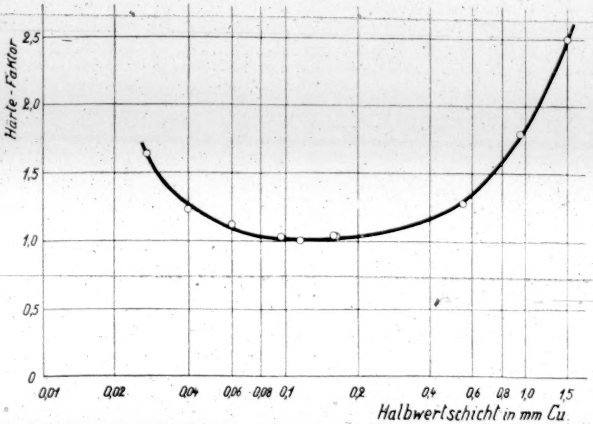


Fig. 12. Abhängigkeit des Härtefaktors von der Halbwertschicht der Strahlung. HWS in logarithmischem Maße.

von Hasché sich recht befriedigend unserer Kurve einfügen bis auf den für die niedrigste HWS von 0,08 mm *Cu* erhaltenen Faktor 1,24, der von dem aus unserer Kurve zu interpolierenden Wert von 1,04 für die gleiche HWS eine größere Abweichung (20 Proz.) zeigt. (Wir möchten glauben, daß unserem Wert, der durch 3 Werte für noch kleinere HWS gestützt ist, mehr Gewicht beigemessen werden darf als dem von Hasché gefundenen, welcher der letzte seiner Meßreihe ist.)

Der steile Anstieg im Anfangsteil der Kurve Fig. 11 eignet sich wenig für die Entnahme von Zwischenwerten. Eine bequemere Darstellung gewinnen wir, wenn wir die HWS auf der Abszisse der Fig. 11 in logarithmischem Maßstabe auftragen, wie in Fig. 12 dargestellt. Der Kurvenverlauf wird jetzt in dem untersuchten Gebiet etwa kreisbogenförmig und erleichtert die Interpolation nunmehr auch für die kleineren HWS. Dieser Darstellung nach Fig. 12 entnehmen wir als den genauen Wert der Minimumstrahlenhärte die Abszisse 0,125 mm *Cu* entsprechend etwa 75 kV Röhrenscheitelspannung. Rechts und links davon steigt die Kurve ziemlich gleichmäßig an, soweit sie festgestellt ist. Um eine augenfälligere Darstellung der Tatsache zu gewinnen, daß die Strahlung der HWS 0,125 mm *Cu* das maximale Schwärzungsvermögen besitzt, führen wir noch den reziproken Wert des den Härtefaktor liefernden Quotienten ein und stellen ihn ebenfalls über der Strahlenhärte im logarithmischen Maßstab dar, wie in Fig. 13 geschehen. Diese in der Ordinate der Fig. 13 dargestellte Größe, zahlenmäßig definiert als reziproker Wert des Härtefaktors, entspricht etwa dem Begriff der härteabhängigen photographischen Schwärzungsausbeute der Röntgenstrahlen und mag als „spezifische Schwärzung" bezeichnet werden, wobei die „Schwärzung" nicht dem prägnanten Begriffe aus der photometrischen Meßtechnik entsprechend, sondern in ihrer eigentlichen Bedeutung als „schwärzende Wirkung" aufzufassen ist. Die so dargestellte spezifische Schwärzung verläuft in ihrem mittleren Teile nun spiegelbildlich zur Kurve der Fig. 12. Nach kleineren Röhrenspannungen hin wird ihr Wert vermutlich asymptotisch der Null zustreben. Es wäre interessant, den weiteren Verlauf speziell des rechten Zweiges der Kurve zu größeren Spannungen hin zu ermitteln und festzustellen, ob sich ein bestimmter Grenzwert einstellt. Doch war uns die weitere Verfolgung des Kurvenverlaufs mit den zur Zeit zur Verfügung stehenden apparativen Mitteln nicht möglich.

Die Bedeutung des festgestellten Ganges der „spezifischen Schwärzung" der Röntgenstrahlen verschiedener Härte besteht, wie schon kurz dargelegt, darin, daß nun die Möglichkeit erwiesen ist, die richtige Auswertung von Schwärzungen, die mit einer auszumessenden Strahlung von zunächst unbekannter Härte erhalten sind, durchzuführen unter Verwendung einer Eichtreppe, die mit Röntgenstrahlen von beliebiger

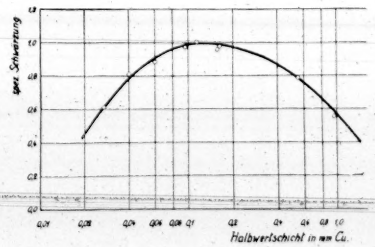


Fig. 13. Abhängigkeit der „spezifischen Schwärzungswirkung" von der Halbwertschicht der Strahlung.

Härte hergestellt ist, und zwar durch Umrechnung mit Hilfe eines Korrektionsfaktors, der in einfacher Weise durch Vergleich zwischen den Ergebnissen einer photographischen und einer ionometrischen Dosismessung an der auszumessenden Strahlung gewonnen wird, wie noch näher dargelegt werden wird.

§ 6. Erfahrungen bei der praktischen Anwendung

Mit den so gewonnenen Erkenntnissen über die schwärzende Wirkung der Röntgenstrahlen verschiedener Härte auf die Photoemulsion war die Grundlage für den praktischen Einsatz der photographischen Methode zur Bestimmung von Körperdosen in technischen Betrieben gegeben. Im einzelnen verfuhren wir dabei folgendermaßen:

Für die Auslegung der Meßfilme dienten kleine Hartgummikassetten von 4,7 × 3,5 cm² Größe und 4 mm Dicke (Fig. 14), die an der

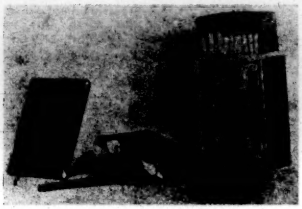


Fig. 14. Filmkassette für Strahlenschutzmessungen, links geöffnet, rechts verschlossen und versiegelt.

einen Schmalseite ein genau eingepaßtes Hartgummideckelchen trugen, das mit Wachs hermetisch aufgesetzt wurde. Die Kassette wurde beschickt mit einem Stück Röntgenfilm von 2,5 × 3,2 cm Größe, das in seinem Schutzpapier geschnitten und außerdem zusätzlich in schwarzes Papier gewickelt war. Die Kassette trug außerdem Einschnitte, um sie mit plombiertem Bindfaden gegen unbefugtes Öffnen zu sichern. Der Probefilm wurde zusammen mit der Eichtreppe aus einem und demselben Filmbogen 18 × 24 cm herausgeschnitten. Da zur Eichtreppe ein Streifen von 4,5 × 18 cm Größe ausreicht, können aus einem Blatt noch 42 einzelne Meßfilme geschnitten werden. Die Eichtreppe wurde zu Beginn der Messungen mit genau bestimmten Röntgendosen belichtet und dann in einem Bleischutzschrank aufgehoben. Zur Messung selbst wurden die Kassetten mit Leukoplast[4]) an den zu untersuchenden Personen an verschiedenen Stellen auf der Haut oder in der Kleidung befestigt. Normalerweise wurden folgende Stellen gewählt: Handrücken, Unterarm, Brusttasche, Gürtelinnenseite. Die Kassetten wurden im allgemeinen zu Schichtbeginn angebracht und nach einigen Stunden oder nach Schichtende wieder abgenommen. Fälle von böswilliger oder fahrlässiger Öffnung oder Zerstörung der Kassetten sind uns nicht vorgekommen.

Außer den den Personen mitgegebenen Kassetten wurden zwei oder drei zusammen mit aufgeladenen Kondiometerkammern an einer geeigneten Stelle in nicht zu großer Entfernung des Strahlengebers bzw. des durchstrahlten Objektes angebracht, um den durch die Härteabhängigkeit bedingten Meßfehler eliminieren zu können. Wenn die zur Anwendung kommende Strahlenhärte hinreichend weit jenseits des Maximums der schwärzenden Wirkung (etwa 75 kV_s = 0,125 mm *Cu* HWS) nach höheren Spannungen zu lag, begnügten wir uns meist damit, die Eichtreppe mit einer dieser Strahlenhärte entsprechenden Strahlung zu „drucken". In diesem Falle kommt durch die Erweichung der Streustrahlung ein Sicherheitsfaktor in die Messung hinein, der in der Auswertung die mr-Werte etwas größer ergibt, als der tatsächlich stattgehabten Strahleneinwirkung entspricht. Um eine eventuell außerhalb der Messung die Filme treffende Röntgendosis erfassen zu können, wurden stets außerdem noch je eine Kassette in dem zu messenden Betrieb an vermutlich strahlensicherer Stelle belassen sowie eine weitere außerhalb des Betriebes in Bleischutz gehalten. Nach Beendigung der Messung wurde jeder Film in absoluter Dunkelheit durch Anbringen kleiner Zeichen der Kassettennummer zugeordnet und gemeinsam mit der Eichtreppe, wie oben beschrieben, entwickelt und dann ausgewertet.

Die Auswertung verlangt zunächst eine sorgfältige Dichtemessung. Für die bei Strahlenschutzmessungen benötigten Dichtebestimmungen genügt ein relatives Verfahren, das einer Beleuchtungsstärke einen jederzeit reproduzierbaren Meßwert zuordnet. Zur Ausmessung unserer Meßfilme setzten wir uns ein geeignetes „Photometer" in folgender Weise selbst zusammen:

Über einem Holzkasten von 25 × 35 cm² Fläche und 12 cm Höhe, der in der Mitte des Deckels eine kleine Mattscheibe von 3,5 cm Durchmesser trägt, ist eine kleine Trommel, welche eine nach unten gerichtete Selensperrschichtphotozelle enthält, in der Höhe leicht verschieblich angebracht. Wir benutzten eine sog. „Okularphotozelle" von Lange mit einer empfindlichen Fläche von 1,9 cm Durchmesser. Die Trommel aus Messingblech hat im Boden eine

4) Daß die Absorption der Strahlen im Leukoplast die Messung fälschen könnte, wäre nur bei sehr weichen Strahlen denkbar; wir sahen jedenfalls die schmalen Streifen (10 mm breit) nie auf den Meßfilmen abgebildet.

Blendenöffnung von 1,0 cm Durchmesser, die an der Unterseite zur Schonung der Filmschichten mit weichem dünnem Leder beklebt ist. Im Kasten sitzt zur Beleuchtung eine 4-Volt-Lampe mit kleinem Reflektor in variablem Abstand unter dem Mattglasfenster.

Zur Messung wird der Meßfilm auf die Mattscheibe gelegt und die Photozelle herabgelassen, die nun mit ihrem eigenen Gewicht den Film andrückt. Als Meßinstrument diente ein Lichtmarkengalvanometer von Siemens und Halske mit einer Empfindlichkeit von 4,5 μAmp. Vollausschlag und 25 Ohm innerem Widerstand. Da es auf konstante Lichtemission ankommt, wird die Photometerlampe mit einem Akkumulator geheizt, und zwar genügen für die anfallenden Schwärzungen, die den Dichtewert 1,5 im allgemeinen nicht übersteigen, 2 Volt zur Erzielung eines ausreichenden Photostroms im angeschlossenen Meßinstrument.

Zur Messung wird zunächst der Vollausschlag A_0 des Strommessers ohne eingelegten Film mit 150 Skalenteilen durch geeignete Wahl des Abstandes des Glühbirnchens von der Mattscheibe grob eingestellt und durch Veränderung eines im Galvanometerkreis liegenden Widerstandes genau einreguliert. Dann werden die einzelnen Meßfilme eingelegt und die Ausschläge A_1 abgelesen. Der Wert $\log (A_0/A_1)$ ist nun die gesuchte Größe, die der Schwärzung entspricht. Die gleiche Ausmessung des Eichfilms ergibt die Schwärzungskurve für den betreffenden Film und die gewählten Entwicklungsbedingungen, und es läßt sich daraus zu jeder Meßschwärzung die erzeugende Belichtungsdosis entnehmen.

Der Fehler, der durch die Härteabhängigkeit der Schwärzung in die Auswertung kommt, wird in einer Weise beseitigt, die das folgende Beispiel zeigt:

In der Umgebung eines Röntgenapparates, der mit 160 kV_s betrieben wird, sind an einer Reihe von Meßstellen Meßfilme ausgelegt und die erhaltenen Schwärzungen durch Vergleich mit einer Eichtreppe, die mit Strahlung einer HWS von z. B. 0,15 mm *Cu* (bei etwa 80 kV_s Röhrenspannung) „gedruckt" worden ist, in Strahlendosen ausgewertet worden. Ein an einer bestimmten Stelle der Röhrenumgebung, wo höhere Strahlungsintensitäten zu erwarten waren, direkt neben 2 Kondiometerkammern exponierter Meßfilm hat nach Auswertung auf die gleiche Weise z. B. 120 „mr" ergeben, während die Entladung der Kammern 155 mr anzeigte. Der Quotient 1,3 der beiden Werte ist nun der gesuchte Korrektionsfaktor, mit dem alle auf den Meßfilmen erhaltenen Dosen zu multiplizieren sind, um die tatsächlich aufgefallene Dosis der auszumessenden Strahlung zu ergeben.

Wenn noch das Bedürfnis vorliegen sollte, die effektive Härte der auszumessenden, im allgemeinen aus Primär- und Streustrahlung bestehenden Strahlung kennenzulernen, kann man folgendermaßen weiterschließen: Die spezifische Schwärzung der für die Herstellung der Eichtreppe verwendeten Strahlung beträgt, wie aus Fig. 12 zu entnehmen ist, für die HWS 0,15 mm *Cu* praktisch 1,00. Dieser Wert, multipliziert mit dem oben ermittelten Korrektionsfaktor 1,3, ergibt den Härtefaktor 1,3 (bzw. eine spezifische Schwärzung von 0,78). Diesem Betrage entsprechen in der Kurve der Fig. 12 die beiden HWS von 0,58 und 0,04 mm *Cu* (entsprechend etwa 125 und 50 kV_s), von denen nach Lage der Dinge im vorliegenden Falle nur der Wert 0,58 in Frage kommt, da ja eine Erweichung der Streustrahlung gegenüber der Primärstrahlung um etwa 60 kV, wie es im Falle der HWS 0,04 mm *Cu* gegeben wäre, auch bei einem mehrfachen Compton-Effekt nicht denkbar ist. Es entspricht also die effektive Härte der auszumessenden Strahlung einer HWS von 0,58 mm *Cu*.

Die ausführliche Niederlegung des praktisch gewonnenen Erfahrungsmaterials soll an anderer Stelle erfolgen. Hier seien lediglich einige allgemeine Erkenntnisse aus unseren zahlreichen Messungen in verschiedenen technischen Betrieben angeführt. Die wichtigste Erkenntnis ist die, daß die sog. „vagabundierende" Streustrahlung keineswegs vagabundiert, daß sie vielmehr durchweg eine stark differente Verteilung aufweist. Die Streustrahlung besteht nur zum Teil aus der Strahlung, die infolge der Durchlässigkeit zu gering bemessener Blei- oder Bleiglasdicken um den Streukörper herum austritt, sie besteht vielmehr zum erheblichen Teil aus solcher Streustrahlung, die aus dem strahlenerfüllten, vom Nutzkegel durchsetzten Raum durch Ritzen, Spalte oder auch größere Öffnungen hindurch ungeschwächt nach außen dringt. Entsprechend wichtig sind die direkten Körperdosenbestimmungen, da z. B. am Aufenthaltsort eines Bedienungsmannes sehr leicht nur ganz bestimmte, eng begrenzte Strahlenbündel vorhanden sein können, die bei einer Raumdosenbestimmung der Messung durch Zufall leicht entgehen können. Die mitunter anzutreffende Vorstellung vom „Streustrahlengas" können wir also auf Grund unserer gewonnenen Erfahrungen nicht bestätigen. Die Vorstellung, daß die Streustrahlung den Arbeitsraum wie ein Gas diffundierend gleichmäßig erfüllt, ist rein gefühlsmäßig zweifellos naheliegend und mag ihre pädagogische Wirkung nicht verfehlt haben, entspricht aber nicht den tatsächlichen Verhältnissen.

Diesen Gegebenheiten wird nach unserer Ansicht hinsichtlich der Kontrolle ausreichenden Strahlenschutzes am zweckmäßigsten durch zwei grundsätzliche Maßnahmen Rechnung getragen. Die erstere einmalige Maßnahme ist eine bei Inbetriebnahme der Anlage vor-

zunehmende, möglichst lückenlose Ausmessung des gesamten umgebenden Raumes. Die Vornahme dieser Prüfung ist ohnehin in den Strahlenschutzverordnungen zur Pflicht gemacht. Sie wird am besten mit einem direkt anzeigenden Meßgerät (etwa einem Zählrohrgerät) durchgeführt, da dann am schnellsten etwaige gefährdete Zonen abgegrenzt und näher untersucht werden können. Neben dieser einmaligen Ausmessung ist aber als zweite Maßnahme eine laufend in regelmäßigen Abständen vorgenommene Kontrolle der Strahlenschutzverhältnisse nach der Filmmethode zweckmäßig. Sie wird am besten vorwiegend als Körperdosenmessung z. B. über einen vollen Arbeitstag durchgeführt. Eine solche Nachprüfung ist mit sehr viel geringeren Aufwendungen verknüpft als etwa eine Zählrohrmessung, da die letztere im allgemeinen nur von einem geschulten Meßtrupp durchgeführt werden kann, während erstere jederzeit durch Zusendung der entsprechenden Kassette von einem zuverlässigen Kontrollbeamten ohne jegliche spezielle Fachkenntnis ausführbar ist.

Es sei die von uns angewendete praktische Methodik noch einmal kurz zusammengestellt:

1. Material: Schleußner-Super-IXO-Röntgenfilm, Format 18 × 24 cm.
2. Vorbereitung: Aus einem Blatt (in seiner schwarzen Papierhülle verbleibend) werden geschnitten: ein Film 4,5 × 18 cm für die Eichtreppe sowie die Meßfilme 3,2 × 2,4 cm, Stückzahl nach Bedarf. Schneiden mit der Schneidemaschine nach Lehre aus Pappe in absolutem Dunkel. Verpacken in eine weitere Umhüllung aus schwarzem Papier. Einlegen in die Hartgummikassette. Eichfilm im Schutzkarton wird im Bleischrank aufbewahrt.
3. Messung: Befestigen der Meßfilme in der Kleidung der zu untersuchenden Personen, Auslegen einer Kassette gemeinsam mit einigen Ionometerkammern in größerer Nähe der Apparatur.
4. Nach Rückkehr von der Messung: Belichtung der Eichtreppe mit ionometrisch genau ausdosierter Strahlung bekannter HWS. Messung des Ladungsverlustes der bei der Strahlenschutzmessung exponierten Kondiometerkammern.
5. Filmentwicklung: Rodinal 1:20, 2-Schalenmethode, 6 Minuten. Zulässiges Temperaturintervall 16–20°, Ausgleich auf 18° durch Zeitkorrektur. Vor der Entwicklung Kennzeichnung der Filme durch Einritzen von Zeichen. Alle Arbeiten in absoluter Dunkelheit. Zwischenwässerung, Fixierung, Endwässerung und Trocknung wie üblich
6. Filmauswertung: Schwärzungsmessung mit speziell gebautem Dichtemesser mit Selensperrschichtphotozelle und Lichtmarkengalvanometer. Auswertung der gefundenen Schwärzungen an Hand der auf Grund der Eichtreppe gezeichneten Schwärzungskurve. Umrechnung für die Strahlenhärte auf Grund der Entladung der bei der Messung exponierten Ionometerkammern.

Die unter 1. und 5. genannten Bedingungen sind selbstverständlich willkürlich gewählt und lassen sich entsprechend abändern, ohne daß dadurch die Genauigkeit der Messung beeinträchtigt wird.

In zahlreichen Fällen praktischen Einsatzes dieses Verfahrens in technischen Betrieben haben wir seine Brauchbarkeit erproben können. Die Umständlichkeit der Auswertung tritt bei uns nicht mehr in die Erscheinung, nachdem eine zuverlässige technische Hilfskraft sämtliche Arbeitsgänge so beherrscht, daß zur Sicherung der Resultate nur gelegentliche Stichprobenkontrollen, z. B. durch unbemerkte Zugabe von mit genau bekannter Röntgendosis bestrahlten Kassetten, erforderlich sind. Besonders angenehm ist der Umstand, daß die Meßwerte in Form der geschwärzten Meßfilme jederzeit erneut nachkontrollierbar festliegen. Ferner schließt das Auswertungsverfahren die Gefahr einer nachträglichen Zerstörung des Meßwertes fast völlig aus, die z. B. bei der Ladungsbestimmung exponierter Ionometerkammern durch einen einzigen Fehlgriff am Elektrometer (wie etwa vorzeitige oder vergessene Erdung) leicht eintreten kann und bei einer weit außerhalb mit großem Aufwand durchgeführten Messung besonders unerfreulich ist.

§ 7. Schluß

Zusammenfassend sei noch einmal betont, daß das photographische Verfahren durchaus verdient, in die Reihe der exakten und empfindlichen Strahlenschutzmeßmethoden eingereiht zu werden, und daß es für praktische Zwecke der Messung im Betriebe hervorragend geeignet ist. Speziell für die Aufgabe einer Körperdosenbestimmung, mindestens bei den heute gegebenen Empfindlichkeiten der mit abgetrennter Kammer arbeitenden ionometrischen Verfahren, erscheint es uns sogar die brauchbarste Methode zu sein. Was die angebliche Umständlichkeit des Verfahrens betrifft, so sei auch an die mit den übrigen Methoden verbundenen „Umständlichkeiten" im Falle einer genauen Messung erinnert. In beiden Fällen ist eine Schulung des Meßpersonals erforderlich, und nur die Einhaltung ganz bestimmter unverletzbarer Maßregeln liefert eine richtige Messung.

Die Durchführung der Arbeit geschah im Rahmen eines von Herrn Prof. Rajewsky

übernommenen Auftrages des Reichsarbeitsministeriums. Herrn Ministerialrat Dr.-Ing. Kremer verdanken wir die Unterstützung dieser Arbeit. Wir wurden ferner von der Firma C. Schleußner AG. durch laufende Überlassung des Negativmaterials tatkräftig unterstützt; ihr und insbesondere dem Leiter ihres Laboratoriums, Herrn Dr. Busch, sind wir für die Erfüllung zahlreicher Sonderwünsche zu großem Dank verpflichtet. Besonderen Dank möchten wir an dieser Stelle ferner dem Institutsdirektor Herrn Prof. Rajewsky aussprechen, der uns im Laufe der Arbeit durch zahlreiche wertvolle Ratschläge und sein großes und tatkräftiges Interesse unterstützte.

§ 8. Zusammenfassung

Nach Darlegung der besonderen Vorzüge der photographischen Methode für die Zwecke der Strahlenschutzmessung (Kleinheit und geringes Gewicht der Kassette, leichte Transport- und Versandmöglichkeit über große Entfernungen, beliebige Meßdauer ohne Selbstablauf) wird über eingehende Messungen berichtet, die unter dem Gesichtspunkt der Verwendung der Photoemulsion für Strahlenschutzmessungen angestellt worden sind und die Bestimmung der Wellenlängenabhängigkeit der Schwärzung im Spannungsbereich von 40–180 kV$_s$ entsprechend 0,027–1,5 mm *Cu* Halbwertschicht (HWS) zum Ziele hatten. Die aus den in Form eines dreidimensionalen „Schwärzungsgebirges" mit den Koordinaten Strahlendosis in r, Schwärzung und HWS der Strahlung dargestellten Ergebnissen abgeleitete Kurve der „spezifischen Schwärzung" in Abhängigkeit von der HWS beginnt bei der spezifischen Schwärzung 0,6 für die HWS 0,027 mm *Cu*, durchläuft das Maximum 1,0 bei 0,125 mm *Cu* HWS und sinkt dann wieder ab auf 0,4 für die HWS 1,5 mm *Cu* bzw. auf 0,05 für Radium-Gammastrahlung.

Eine Auswertung der bei der praktischen Messung erhaltenen Filmschwärzungen in r ist auf Grund dieser Kurve allein auch bei bekannter HWS bzw. Spannung der Primärstrahlung noch nicht möglich, da die bei der Strahlenschutzmessung auf den Meßfilm einwirkende Strahlung zum großen Teil aus Streustrahlung besteht, die bekanntlich eine mitunter beträchtliche Erweichung (Verminderung der HWS) erfährt. Zur Erfassung dieses Einflusses wird der zu messenden Streustrahlung an geeigneter Stelle eine Ionometerkleinkammer zusammen mit einem Meßfilm exponiert und mit Hilfe des so gewonnenen Wertepaares: Dosis in r und Schwärzung die für die Auswertung der Meßfilme in Frage kommende Schwärzungskurve bzw. der entsprechende Faktor der spezifischen Schwärzung ermittelt.

Ferner wurde die Genauigkeit der Filmmethode im Bereich kleiner Schwärzungen, d. h. im Bereich der unterhalb der genetischen Tagestoleranzdosis liegenden Röntgendosen, eingehend untersucht. Bei Einhaltung der ausgearbeiteten Versuchsbedingungen ergibt sich der Gesamtfehler für Dosen $\geq$ 10 mr zu 4 Proz., für Dosen von 5 mr zu 5 Proz., von 2 mr zu 10 Proz. und steigt für noch kleinere Dosen dann schnell an.

Die verschiedenen für die Meßgenauigkeit maßgebenden Einflüsse: Art und Dauer der Entwicklung, Größe und Flächenverteilung des Grundschleiers und andere, wurden eingehend untersucht. Die daraus sich ergebenden Folgerungen für das praktische Handeln und die beim Einsatz des Verfahrens im technischen Betrieb gewonnenen Erfahrungen werden besprochen.

§ 9. Literaturverzeichnis

1) A. Trost, Metallwirtsch. **18**, 687, 1939.
2) A. Trost, Z. d. VDI. **85**, 829, 1941.
3) B. Rajewsky, M. Dorneich und W. Dreblow, Naturwiss. **30**, 332, 1942.
4) Reichsgesetzblatt 1941, Teil I, Nr. 18, S. 88–93, und Reichsarbeitsblatt, Bd. 21, Nr. 5, Teil III, S. 42–50, 1941.
5) K. Leistner, Strahlenther. **47**, 551, 1933.
6) R. M. Sievert, Acta Radiol. Suppl. **14**, Stockholm 1932, Norsted.
7) K. G. Zimmer, Strahlenther. **51**, 53, 1934.
8) W. Friedrich und P. P. Koch, Ann. d. Phys. **45**, 399, 1914.
9) R. Glocker und W. Traub, Physik. Zeitschr. **22**, 345, 1921.
10) H. Behnken, Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstrahlen **29**, 330, 1922.
11) R. Berthold, Ann. d. Phys. **76**, 409, 1925.
12) H. Franke, Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstrahlen (Kongreßheft) **38**, 22, 1928.
13) A. Bouwers und J. H. van der Tuuk, Fortschritte a. d. Geb. d. Röntgenstr. **41**, 767, 1930.
14) J. Eggert und Fr. Luft, Röntgenpraxis **1**, 655, 1929.
15) M. Dorneich, Strahlenther. **38**, 591, 1930; **42**, 56, 1931, und **43**, 441, 1932.
16) H. Holthusen und A. Hamann, Strahlentherapie **43**, 667, 1932.
17) W. Friedrich, H. Rosenberger und G. G. Goldhaber, Strahlenther. **51**, 7, 1934.
18) W. Friedrich, Henschke und R. Schulze, Strahlenther. **60**, 22, 1937.
19) E. Hasché, Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstrahlen **60**, 74, 1939.
20) E. Hasché und I. Bolze, Strahlenther. **60**, 1937, 598, und **63**, 701, 1938.
21) B. Rajewsky, Zeitschr. f. Phys. **37**, 699, 1926, und Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. **35**, 262, 1926.
22) B. Rajewsky, Strahlenther. **30**, 555, 1928.

Frankfurt a. M., Juni 1942.

(Eingegangen 1. Juli 1942)

Untersuchungen zum Emissionsprozeß der Röntgenbremsstrahlung

Von H. Kulenkampff und G. Sesemann

Vorbemerkung. Der nachstehende Vortrag, den der eine von uns (S.) auf der Tagung des Gauvereins Thüringen-Sachsen-Schlesien der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 24./25. Januar 1942 in Jena gehalten hat, soll nur einen kurzen Überblick über die Probleme und die bisher vorliegenden Untersuchungen geben, die uns zum Verständnis der Entstehung der Bremsstrahlung von Interesse zu sein scheinen. Obwohl die Niederschrift sich erheblich verzögert hat, veröffentlichen wir den Vortrag auch jetzt noch, weil die Einzelliteratur verstreut ist und zusammenfassende Darstellungen, soweit vorhanden, für diejenigen zu umfangreich sind, die sich nur über die Grundzüge orientieren wollen. Auf Vollständigkeit, auch in den Literaturangaben, mußte dabei natürlich verzichtet werden.

I. Problemstellung

Bei der Entstehung der Röntgenstrahlen hat man es mit zwei verschiedenen Strahlungsprozessen zu tun, die wir von vornherein scharf voneinander trennen wollen, nämlich

1. die Eigenstrahlung, die bei Elektronenübergängen zwischen den fest vorgegebenen Energieniveaus der Atome ausgesandt wird, und
2. die von den Kathodenstrahlelektronen selbst bei Bremsung im Coulombschen Feld der Atomkerne emittierte kontinuierliche Strahlung („Bremsstrahlung"). Ein kontinuierliches Spektrum entsteht hier, weil auch bei fest vorgegebener Anfangsenergie der Elektronen E_A ihre Endenergie E_E alle Werte $< E_A$ haben kann. Streng genommen ist allerdings in einem festen Körper (Kristall) nicht eine wirklich kontinuierliche Folge der Endenergieniveaus möglich. Dies ist aber praktisch belanglos, weil die Blochschen Energiebänder breit und ihre Energieunterschiede sehr klein im Vergleich zur Anfangsenergie der Kathodenstrahlelektronen sind.

Im folgenden soll nur der zweite Prozeß der Entstehung von Strahlung betrachtet werden. Dabei handelt es sich eigentlich um einen besonders einfachen Fall, nämlich die direkte Umsetzung kinetischer Energie bewegter Elektronen in Strahlungsenergie. Bei experimentellen Untersuchungen sind aber klare Versuchsbedingungen ziemlich schwierig zu realisieren, und man muß mit Annäherungen zufrieden sein. Auch die theoretische Behandlung des Problems bereitet beträchtliche Schwierigkeiten, so daß bisher Berechnungen nur unter stark vereinfachenden Annahmen möglich waren.

II. Allgemeine Versuchsbedingungen

Die experimentellen Schwierigkeiten sind im wesentlichen dadurch verursacht, daß die Kathodenstrahlen beim Eindringen in die Antikathode schrittweise Energieverluste erleiden und diffus werden. Unter gewöhnlichen Bedingungen, wie sie etwa in einer normalen Röntgenröhre vorliegen, hat man deshalb keine definierte Anfangsenergie und Anfangsrichtung bei der Entstehung der Strahlung. Bei Messungen, die Aussagen über den wahren Bremsprozeß ermöglichen sollen, müssen die Energieverluste und die Diffusion der Elektronen vermieden werden. Vor allem die zweite Forderung läßt sich experimentell leider nur unvollständig erfüllen.

Die günstigsten Bedingungen bietet eine „dünne Antikathode", d. h. eine Schicht, welche die Elektronen mit nur wenig verminderter Geschwindigkeit und ohne starke Ablenkung durchsetzen. Allgemeine Überlegungen in dieser Hinsicht stellten etwa gleichzeitig Duane (1) und Kulenkampff (2) an. Duane kam so zur Anwendung eines Gases als Antikathode, und zwar benutzte er einen Quecksilberdampfstrahl in einer den gewöhnlichen Diffusionspumpen ähnlichen Anordnung. Seine Apparatur hat den Nachteil, daß der Entstehungsort der Röntgenstrahlen nach Lage und Ausdehnung schlecht definiert ist und daß eine erhebliche Strahlung von umgebenden massiven Metallteilen nur durch starke Ausblendung vermieden werden kann. Kulenkampff benutzte dünne, frei in einem weiten Raum ausgespannte Metallfolien als Antikathode. Diese haben den Nachteil, daß sie nur schwach belastet werden können, daß also die Intensität der Röntgenstrahlung auch nur gering ist und zu einer spektralen Zerlegung mit einem Kristallspektrometer nicht ausreicht.

In der Folgezeit hat sich die Methode der Anwendung dünner Folien als überlegen erwiesen. Es sind verschiedene Versuchsanordnungen konstruiert worden, hinsichtlich deren Einzelheiten auf die Originalliteratur verwiesen wird.

Eine Annäherung an die geforderten Versuchsbedingungen kann man in bestimmten Fällen auch bei Anwendung einer massiven Antikathode erreichen, wenn diese aus einem leichten Element besteht und wenn die Strahlung sehr stark gefiltert wird. Im Vergleich zum Energieverlust ist nämlich bei leichten Elementen die Diffusion der Kathodenstrahlen von untergeordneter Bedeutung, d. h. starke Ablenkungen aus der ursprünglichen Richtung treten erst bei denjenigen Elektronen ein, die bereits größere

Energieverluste erlitten haben. Diese können nur noch langwellige Strahlung emittieren, die durch starke Filterung unterdrückt wird. Es bleibt also nur die (kurzwellige) Strahlung der wenig aus der ursprünglichen Richtung abgelenkten Elektronen übrig.

Diese zweite Methode ist, wie noch besonders betont werden soll, natürlich nicht für Untersuchungen im langwelligen Teil des Spektrums brauchbar.

III. Ergebnisse

1. Allgemeines

Bei der Betrachtung der Eigenschaften der Strahlung hat man sich stets zu vergegenwärtigen, daß sie sich vielfach gegenseitig bedingen. Es ist schon durch alte Untersuchungen bekannt, daß die Intensität der Strahlung von der Emissionsrichtung (Azimut ϑ) abhängig ist. Ferner ist aber auch die spektrale Zusammensetzung für verschiedene Richtungen nicht die gleiche, so daß die azimutale Intensitätsverteilung, auch bei konstant gehaltener Röhrenspannung, nicht allgemein angegeben werden kann, sondern jeweils für bestimmte Wellenlängen im Spektrum der Strahlung. Sowohl die spektrale Zusammensetzung der Strahlung und ihre Abhängigkeit von der Emissionsrichtung als auch die azimutale Intensitätsverteilung selbst sind weiter Funktion der Röhrenspannung. Die gesamte Intensität ist etwa proportional Z^2; ob im übrigen eine Abhängigkeit vom Material der Antikathode besteht, ist durch die bisherigen Messungen noch nicht ganz sicher entschieden. Schließlich ist die Strahlung polarisiert, wie durch einige allerdings nicht sehr genaue Messungen festgestellt worden ist. Der Polarisationsgrad p ist bei konstanter Röhrenspannung U eine Funktion von λ und bei festgehaltener Wellenlänge eine Funktion von U. Ob er auch von einer der übrigen Größen abhängig ist, ist noch unbekannt.

Die spektrale Energieverteilung, die bisher wenig untersucht worden ist, soll hier nicht besprochen werden; wir betrachten nur die Abhängigkeit der Ausstrahlung vom Azimut und die damit zusammenhängende Polarisation der Strahlung.

2. Azimutale Intensitätsverteilung für die Grenzwellenlänge λ_0

Aus folgenden Gründen sind hier die Verhältnisse am übersichtlichsten:

a) Eine besondere Abhängigkeit von der Wellenlänge braucht natürlich nicht diskutiert zu werden, weil diese vorgegeben ist.
b) Mittels sehr starker Filterung ist eine weitgehende Annäherung an die Grenzwellenlänge und an die wahre Kurvenform auch bei einer massiven (und möglichst leichtatomigen) Antikathode zu erreichen.
c) Nach den Messungen von Honerjäger (4) sind die Kurven für λ_0 ihrer Form nach mindestens in erster Näherung unabhängig von der Ordnungszahl Z des Antikathodenmaterials.
d) Die Strahlung ist praktisch vollständig linear polarisiert.

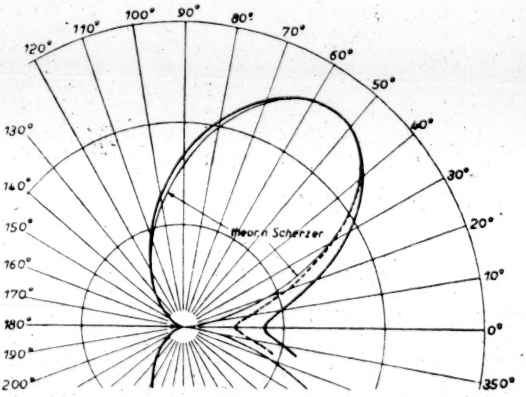


Fig. 1. Azimutale Intensitätsverteilung bei 34 kV für die Grenzwellenlänge, nach Messungen von Honerjäger. Darstellung in Polarkoordinaten.
Antikathode: *Al*-Schicht 350 AE. ——
Al-Schicht 100 AE. – – –
Theoretische Kurve nach Scherzer ——

Messungen im Bereich mittlerer Spannungen bis etwa 40 kV sind von Kulenkampff (2), Böhm (3) und Honerjäger (4) ausgeführt worden. Im Verlaufe dieser Untersuchungen sind einige Fortschritte durch Verwendung immer dünnerer Folien, d. h. Herabsetzung der Diffusion, erzielt worden. Als ein Beispiel für die Ergebnisse sind in Fig. 1 die Messungen von Honerjäger dargestellt, die er an aufgedampften *Al*-Schichten ausgeführt hat. Zum Vergleich ist die Verteilungskurve eingezeichnet, die nach der

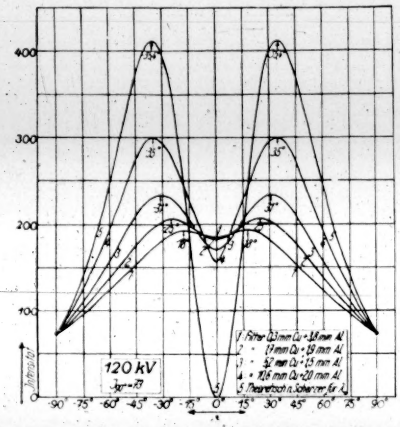


Fig. 2. Azimutale Intensitätsverteilung bei 120 kV bei Variation der Filterung, nach Messungen von Sesemann. Massive *Be*-Antikathode. Theoretische Kurve nach Scherzer

Theorie von Scherzer (5) berechnet ist. Die experimentellen Kurven weichen nur wenig davon ab und lassen erkennen, daß unter wirklich idealen Verhältnissen die theoretische Kurvenform erreicht werden würde, und daß insbesondere nicht nur im Azimut 180°, sondern auch unter 0° die Intensität auf Null heruntergehen würde.

Im Gebiet höherer Spannung hat man sich bisher auf massive Antikathoden aus leichten Elementen beschränken müssen. Die ersten derartigen Untersuchungen sind etwa zur gleichen Zeit von Determann (6) an massivem *Be* und im hiesigen Institut von Thordarson (7) an massivem *Al* ausgeführt worden. Diese beiden Arbeiten hatten zunächst mehr orientierenden Charakter. Im Anschluß an die Messungen von Thordarson wurden von Sesemann (8) mit verbesserter Apparatur Untersuchungen gleicher Art an einer massiven *Be*-Antikathode im Spannungsbereich von 45 bis 150 kV bei teilweise erheblich stärkerer Filterung der Strahlung ausgeführt.

Ein Beispiel der hierbei erhaltenen Kurven ist in Fig. 2 wiedergegeben. Erwartungsgemäß zeigt sich, daß die Unsymmetrie der Ausstrahlung um so stärker ausgeprägt ist, je mehr die Strahlung gefiltert wird, d. h. je mehr die Grenzwellenlänge erreicht und die Strahlung diffus gewordener Elektronen ausgeschaltet wird. Auch hier ist die nach Scherzer berechnete theoretische Kurve zum Vergleich eingetragen. Daß die Übereinstimmung mit den gemessenen Kurven nicht so gut wie in Fig. 1 ist, ist verständlich; denn auch bei stärkster Filterung machen sich Diffusion und Geschwindigkeitsverlust der Kathodenstrahlen sowie eine stärkere Inhomogenität der Strahlung an einer massiven Antikathode mehr bemerkbar. Wesentlich ist, daß mit zunehmender Filterstärke die gemessenen Kurven sich systematisch der theoretischen Kurve annähern. Der verbleibende Unterschied kann durch Diffusion und Inhomogenität der Strahlung gedeutet werden.

3. Lage des Intensitätsmaximums für die Grenzwellenlänge

Das Intensitätsmaximum rückt mit zunehmender Röhrenspannung zu kleineren Azimutwinkeln; seine Lage ϑ_{max} ist, wie Fig. 3 zeigt, ebenso wie die allgemeine Form der Verteilungskurven für die Grenzwellenlänge in sehr guter Übereinstimmung mit der Sommerfeldschen Theorie (9). Wo Abweichungen vorhanden sind, ist der Einfluß der Diffusion und der Inhomogenität der Strahlung zu beachten. Determann hat besonders darauf hingewiesen, daß bei harter Strahlung und demgemäß kleinen Winkeln die Diffusion ϑ_{max} zu klein erscheinen läßt[1]). Ebenso wirkt nach den im folgenden Abschnitt zu besprechenden Ergebnissen die Inhomogenität der Strahlung. Umgekehrt läßt der in einer massiven Antikathode nie ganz auszuschließende Geschwindigkeitsverlust ϑ_{max} zu groß erscheinen. Der Einfluß dieser verschiedenen Faktoren kann

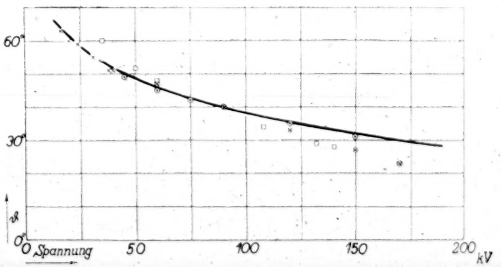


Fig. 3. Lage des Intensitätsmaximums ϑ_{max} für die Grenzwellenlänge bei verschiedenen Spannungen. Kurve nach der Theorie von Sommerfeld.
Messungen: × Kulenkampff, Böhm, Honerjäger, □ Determann, ⊗ Thordarson, ⊙ Sesemann.

[1]) Diesen Einfluß zeigen auch die von Hinz (15) bei Spannungen bis 250 kV gemessenen Werte, die daher in Fig. 3 nicht mit eingetragen sind.

im einzelnen nicht genau angegeben werden, so daß man bei dem derzeitigen Stand der experimentellen Untersuchungsmethoden keine Aussagen machen kann, die etwa über die aus der Fig. 3 ersichtlichen Resultate hinausgehen.

4. Azimutale Intensitätsverteilung für $\lambda > \lambda_0$

Da eine richtige spektrale Zerlegung der Strahlung aus Intensitätsgründen nicht möglich ist, konnten für den langwelligen Teil des Spektrums (d. h. bei jeweils konstanter Röhrenspannung U) bisher nur wenige Messungen mit geeigneter selektiver Filterung der Strahlung ausgeführt werden. Streng genommen hat man gerade hierbei zu beachten, daß die spektrale Zusammensetzung der Strahlung von der Emissionsrichtung abhängig ist, daß also das gleiche Filter in verschiedenen Richtungen verschieden wirkt (10).

Jedenfalls ist experimentell sichergestellt (2, 3), daß für den langwelligen Teil des Spektrums

a) die Verteilungskurven breiter (flacher) sind und daß
b) das Intensitätsmaximum bei kleineren Winkeln liegt.

Beides ist dem Sinne nach in Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen, die Ungenauigkeiten sind aber so groß, daß darüber hinaus ein quantitativer Vergleich nicht beweiskräftig ist und deshalb besser unterbleibt.

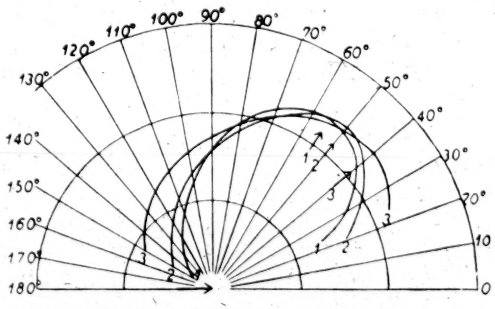


Fig. 4. Azimutale Intensitätsverteilung für verschiedene Spektralgebiete bei 31 kV, nach Messungen von Böhm.
Mittlere Wellenlänge 1: 0,43 AE;
,, ,, 2: 0,65 AE;
,, ,, 3: 1,60 AE.

Als ein Beispiel der Verteilungskurven für mittlere Spannungen sind in Fig. 4 Messungen von Böhm wiedergegeben. Bei höheren Spannungen sind, wie erwähnt, Messungen nur an massiven Antikathoden durchgeführt, bei denen sich der langwellige Teil nicht aussondern läßt. Die Verflachung, welche z. B. die Kurven der Fig. 2 bei abnehmender Filterstärke in Übereinstimmung mit anderen gleichartigen Messungen zeigen, deutet aber auf den gleichen Effekt hin. Das von Sesemann im Gegensatz zu Determann bei stärkerer Filterung sicher festgestellte Wandern des Intensitätsmaximums kann allerdings von den verschiedenen, bereits erwähnten Faktoren beeinflußt sein. Man kann also aus den vorliegenden Messungen nach dieser Richtung noch keine sicheren Schlüsse ziehen.

5. Polarisation der Strahlung

Der Polarisationsgrad p wird üblicherweise definiert durch

$$p = 100 \cdot \frac{J_\parallel - J_\perp}{J_\parallel + J_\perp},$$

wobei $J_\parallel$ die Intensität in Richtung parallel, $J_\perp$ senkrecht zur Kathodenstrahlrichtung bedeutet.

Kulenkampff (11) versuchte zuerst, den Polarisationsgrad für die Strahlung einer dünnen Folie ($0{,}6\,\mu$ *Al*) zu bestimmen; die Ergebnisse sind aber nicht sehr genau, weil die Intensitäten äußerst gering sind. Zur Untersuchung diente die bekannte Barklasche Methode: Messung der an einer leichtatomigen Substanz (Graphit) gestreuten Strahlung, die mit einer Ionisationskammer durchgeführt wurde.

Es wurden zwei Meßreihen ausgeführt: Bei der einen wurde durch das Filterdifferenzverfahren von Ross (12) ein Wellenlängenbereich von etwa $0{,}47 \pm 0{,}01$ ÅE ausgeblendet und die Röhrenspannung zwischen 27 und 38 kV variiert; bei der zweiten wurde die Spannung konstant = 38 kV gehalten und die Filterung (mit *Al*), d. h. der Wellenlängenbereich, verändert. Daraus läßt sich p als Funktion von U und näherungsweise auch als Funktion von λ ermitteln.

Bei der erreichbaren Genauigkeit zeigten beide Meßreihen das gleiche Bild, so daß in Fig. 5 p einfach als Funktion von U/U_0 bzw. λ/λ_0 aufgetragen ist. Die dargestellten Meßwerte sind korrigiert hinsichtlich der Einflüsse, die bei der Meßanordnung systematisch p zu klein erscheinen lassen. Es sind dies

a) der Öffnungswinkel vom Brennfleck zum Streukörper,
b) der Öffnungswinkel vom Streukörper zur Ionisationskammer,
c) Mehrfachstreuung der Röntgenstrahlung im Streukörper,
d) Diffusion der Kathodenstrahlen in der Folie.

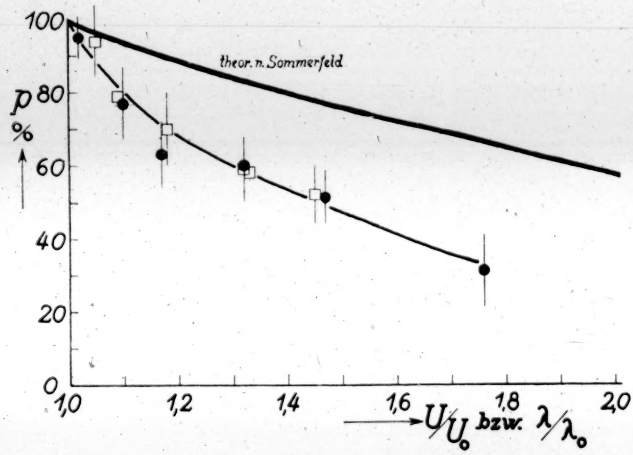


Fig. 5. Verlauf des Polarisationsgrades in Abhängigkeit von der Wellenlänge bzw. Spannung. ○ Messungen von Kulenkampff; ● Messungen von Piston; Theoretische Kurve nach Sommerfeld.

Die unter a, b und c genannten Einflüsse sind von verhältnismäßig geringem Einfluß und lassen sich außerdem hinreichend genau berechnen. Für die unter d genannte Diffusion der Kathodenstrahlen in der 0,6 μ starken *Al*-Folie wurde ein mittlerer Streuwinkel von $\pm 15°$ angenommen und damit auch diese vierte Korrektionsgröße berechnet.

Zum Vergleich ist in Fig. 5 der Verlauf von p eingezeichnet, wie er sich aus der Theorie von Sommerfeld ergibt. Der Unterschied gegenüber den experimentellen Werten übersteigt die möglichen Meßfehler. Spätere Beobachtungen an dünneren Folien und an aufgedampften Schichten haben uns nun gezeigt, daß der mittlere Streuwinkel wahrscheinlich größer ist, als ursprünglich angenommen wurde. Im Gegensatz zu der früheren Darstellung (13) soll demnach ausdrücklich hier festgestellt werden, daß aus diesen Messungen nicht auf einen reellen Unterschied zwischen Beobachtung und theoretischer Berechnung geschlossen werden kann.

Weitere Messungen des Polarisationsgrades hat Piston (14) ausgeführt, gleichfalls mit einer *Al*-Folie von 0,6 μ Stärke als Antikathode. Er blendete mit einer Filterkombination *Ta-W* einen ziemlich engen Wellenlängenbereich von $0{,}181 \pm 0{,}003$ ÅE aus und variierte die Spannung von 70–120 kV. Seine Ergebnisse sind gleichfalls in Fig. 5 eingetragen und zeigen eine auffallend gute Übereinstimmung mit den besprochenen Messungen von Kulenkampff. Bei diesen höheren Spannungen ist die Diffusion der Kathodenstrahlen in der *Al*-Folie und damit die fälschende Depolarisation sicher geringer. Es ist aber nicht ohne weiteres zu erwarten, daß die Polarisationsgrade in den verschiedenen Spannungsbereichen gleiche Werte haben. Die gute Übereinstimmung der beiden Untersuchungen kann also zufällig sein. Andererseits ist die Anwendbarkeit der Theorie von Sommerfeld in dem Gebiet höherer Spannungen, in dem Piston gemessen hat, wohl zweifelhaft, weil in der Theorie relativistische Glieder vernachlässigt werden.

Zusammenfassend läßt sich also nur sagen: An der kurzwelligen Grenze ist die Strahlung nahezu vollständig polarisiert. Nach längeren Wellen im Spektrum nimmt der Polarisationsgrad stetig ab in qualitativer Übereinstimmung mit der Theorie. Für weitergehende quantitative Vergleiche fehlen noch hinreichend definierte und genaue Messungen.

IV. Schlußbemerkung

Soweit sich experimentell Verhältnisse realisieren lassen, die die eingangs erwähnten Forderungen nach Vermeidung von Geschwindigkeitsverlust und Diffusion erfüllen, besteht innerhalb des bisher untersuchten Bereiches eine befriedigende Übereinstimmung mit denjenigen Werten, die wellenmechanisch aus der einfachen Vorstellung einer Bremsung des Elektrons im Coulombschen Kraftfeld des Atomkerns folgen.

Unübersichtlich werden die Verhältnisse bei einer massiven Antikathode und bei schweren Elementen, bei denen die Diffusion der Kathodenstrahlen eine wesentliche Rolle spielt. Bei niedrigen und mittleren Spannungen zeigt sich hier, daß die Diffusion nahezu alle Unterschiede ausgleicht, so daß praktisch eine kugelsymmetrische Ausstrahlung resultiert. Bei höheren Spannungen ist, wie oben gezeigt wurde, das Voreilen des Maximums und die Unsymmetrie der Ausstrahlung erheblich stärker ausgeprägt, so daß Unterschiede in der Strahlungsintensität für verschiedene Richtungen bestehen bleiben. Dies ist nach Messungen von Hinz (15) praktisch etwa der Fall bei Spannungen oberhalb 200 bis 300 kV je nach der Stärke des angewandten Filters. Im einzelnen sei als Zahlenbeispiel nur erwähnt, daß Rump (16) bei 1000 kV und einer Filterstärke von etwa 24 mm Bleiäquivalent ein Verhältnis von 3,3 für die Intensität der Strahlung unter 0° zur Intensität unter 90° feststellte.

Auf weitere Messungen dieser Art an technischen Röntgenröhren (17), die für die praktische Anwendung natürlich von erheblichem Interesse sind, kann in diesem Zusammenhang nicht näher eingegangen werden.

Literaturverzeichnis

1) W. Duane, Proc. Nat. Acad. Amer. **13**, 662, 1927 u. **14**, 450, 1928.
2) H. Kulenkampff, Ann. d. Phys. **87**, 597, 1928.
3) K. Böhm, Ann. d. Phys. (5) **33**, 315, 1938.
4) R. Honerjäger, Ann. d. Phys. (5) **38**, 33, 1940.
5) O. Scherzer, Ann. d. Phys. (5) **13**, 137, 1932.
6) H. Determann, Ann. d. Phys. (5) **30**, 481, 1937.
7) S. Thordarson, Ann. d. Phys. (5) **35**, 135, 1939.
8) G. Sesemann, Ann. d. Phys. (5) **40**, 66, 1941.
9) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. (5) **11**, 257, 1931.
10) H. Kulenkampff, Ann. d. Phys. (5) **33**, 600, 1938.
11) H. Kulenkampff, Physikal. Zeitschr. **30**, 513, 1929.
12) P. A. Ross, Journ. Opt. Soc. Amer. **16**, 433, 1928.
13) H. Kulenkampff, Handb. d. Phys. Bd. XXIII/2, Kap. 3.
14) D. S. Piston, Phys. Rev. (2) **49**, 275, 1936.
15) H. Hinz, Ann. d. Phys. (5) **39**, 513, 1941.
16) F. Haenisch, K. Lasser, A. Eisl u. W. Rump, Strahlenther. **68**, 357, 1940.
17) Z. B.: K. E. Corrigan u. B. Cassen, Amer. Journ. Roentgenol. **37**, 811, 1937. A. Bouwers u. J. H. van der Tuuk, Brit. Journ. Radiol. **12**, 658, 1939. L. C. van Atta u. D. L. Northrup, Amer. Journ. Roentgenol. **41**, 633, 1939.

(Eingegangen 22. Juli 1942)

Über die unterschiedliche Wirkung von Elektronenstoß und Licht bei der Anregung organischer Moleküle

Von H. Schüler und A. Woeldike

Mitteilung aus dem Max Planck-Institut, Berlin-Dahlem

Zusammenfassung: Bei einem Vergleich der Emissionsspektren verschiedener organischer Substanzen mit ihren Absorptionsspektren zeigt sich in zahlreichen Fällen, daß, wie erwartet, Licht und Elektronenstoß die gleichen angeregten Zustände im Molekül schaffen. Aber in anderen, keineswegs vereinzelten, Fällen sind überraschenderweise die Anregungszustände erzeugt durch Licht bzw. Elektronenstoß im Molekül nicht mehr die gleichen. Daraus folgt eindeutig, daß wir es bei den organischen Substanzen mit lokalisierten Anregungszentren zu tun haben, die auf Licht und Elektronenstoß spezifisch reagieren. Der Versuch, dieses Verhalten zu erklären, führt zu einer Unterscheidung der Begriffe: Anregung der einsamen Elektronenpaare (nichtbindende Elektronen) und Anregung der Doppelbindungen. Die diskutierten Beispiele zeigen unter diesem Gesichtspunkt, daß die einsamen Elektronenpaare nur von den elektromagnetischen Lichtwellen angeregt werden, während die viel kürzeren Korpuskularwellen der Elektronen nur auf die Doppelbindungen reagieren. Das Verhalten der Lichtwellen auf die Anregung der Doppelbindungen ist unterschiedlich. Es gibt Fälle, wo keine Anregung der Doppelbindungen durch Licht erfolgt (*C=O*-Doppelbindung beim Chinon) und Fälle, wo wesentliche Anregung beobachtet wird (*C=C*-Doppelbindung im Benzolring). Es werden in der Hauptsache solche organischen Moleküle betrachtet, bei denen das Anregungszentrum von einem gebundenen Sauerstoffatom dargestellt wird. Die hier vorhandenen unterschiedlichen Anregungsenergien werden diskutiert als Anregungsenergien des freien *O*-Atoms, beeinflußt durch die Wechselwirkung mit dem übrigen Molekül, wobei Doppelbindungen bzw. Anzahl und Stellung der Wasserstoffatome zum Sauerstoff von Bedeutung sind. Der Befund, daß bei Benzolderivaten gewisse Substituenten (*Cl*, NO_2) das Anregungszentrum des Benzolringes gegen Elektronenstoß abschirmen können, ergibt sicher bei komplizierteren Molekülen eine Einschränkung der Anregungszentren bei Anregung durch Elektronenstoß. Das bisher vorliegende, allerdings nicht umfangreiche Beobachtungsmaterial weist sogar nur die Anregung eines Zentrums beim Elektronenstoß auf.

Die Tatsache, daß organische Moleküle bei Anregung durch Elektronenstoß und bei Lichtanregung sich verschieden verhalten können, läßt auch entsprechende Unterscheidungen zwischen der Reaktionskinetik und photochemischen Vorgängen erwarten.

Wie in einigen früheren Arbeiten[1]), hier mit I, II und III bezeichnet, gezeigt worden ist, lassen sich in einer geeigneten Glimmentladungsröhre die reinen Emissionsspektren, durch Elektronenstoßanregung erzeugt, beobachten, d. h. also, es werden nur diejenigen Spektren beobachtet, die einer Elementaranregung des Moleküls durch Elektronenstoß entsprechen. Die üblichen Zerfallsspektren (wie *CO*, C_2, *CH*, *OH* u. ä.) sind eliminiert. Wenn gelegentlich doch Zerfallsspektren beobachtet werden, handelt es sich um angeregte Molekültrümmer, die bei Elektronenstoßanregung im Elementarprozeß automatisch entstehen. Ein solcher Fall liegt vor bei einigen einfachen Benzolderivaten, wo ein grünes und ein blaues Spektrum des Phenyls (C_6H_5) beobachtet wurden (s. III).

Bei einem Vergleich von Emissions- und Absorptionsspektren wurde am Beispiel des Benzols (II S. 397) gezeigt, daß diese Spektren nicht identisch sind, sondern nur in einem gewissen „Überdeckungsbereich" übereinstimmen. Die Erklärung hierfür ist naheliegend. Bei der Anregung durch Elektronenstoß findet ein Übergang von einigen wenigen Schwingungszuständen des angeregten Zustandes nach den verschiedensten Schwingungszuständen des Grundzustandes statt. Daraus ergibt sich ein Spektrum, dessen stärkste Banden im kurzwelligen Teil liegen. Beim Absorptionsspektrum beobachtet man Übergänge von einigen wenigen Schwingungszuständen des Grundzustandes nach den verschiedensten Schwingungszuständen des angeregten Zustandes. Dementsprechend liegen die Hauptbanden in der Absorption im langwelligen Gebiet des jeweils beobachteten Bandensystems. So wird es verständlich, daß kurzwellige Emission und langwellige Absorption in der Lage identisch sind. In solchen Fällen, die wir inzwischen bei den verschiedensten Benzolderivaten nachweisen konnten, ist der angeregte Elektronenzustand für Emission und Absorption der gleiche. Aber bereits bei der Untersuchung des Chlorbenzols ließ das Fehlen des Emissionsspektrums, welches der beobachteten Chlorbenzolabsorption entsprechen sollte, darauf schließen, daß der angeregte Elektronenzustand bei Emission und Absorption nicht immer identisch ist. Bei der Fortführung der Versuche ergab sich, daß die Beobachtung am Chlorbenzol nicht einen Einzelfall darstellt. Weitere Befunde zeigten solche charakteristischen Unterschiede zwischen Elektronenstoßanregung und Lichtanregung, daß die Klärung dieser Unterschiede zu einer Hauptproblemstellung wurde. In der vorliegenden Arbeit soll versucht werden, auf Grund der erhaltenen Spektren diese Unterschiede zu erörtern.

Der Vergleich der Absorptionsspektren mit den Emissionsspektren bestimmter organischer Substanzen, wie es zunächst an Chinon und Formaldehyd gezeigt werden soll, deutet darauf hin, daß Licht und Elektronenstoß nicht immer die gleichen Elektronen im Molekül anzuregen vermögen, was auf eine Lokalisierung der anregbaren Zentren des Moleküls hinausläuft.

Über die Lichtanregung beim Chinon liegen in einer Arbeit von Seshan[2]) folgende Befunde vor:

1a. Bei Zimmertemperatur Absorptionsgebiet: 2500–2250 ÅE.
1b. Bei 60°–70° C Absorptionsgebiet: 3150 bis 2530 ÅE.
2. Bei 85°–95° C Absorptionsgebiet: 4766 bis 4160 ÅE.

Die Absorptionsgebiete 1a und 1b, die eine ziemlich einfache Struktur zeigen, sind von ihm durch eine Formel dargestellt worden. Man ist also zu der Annahme berechtigt, daß es sich bei diesen zusammenhängenden Gebieten um den gleichen Anregungsprozeß handelt. Der im Sichtbaren liegende Bereich 2 ist offensichtlich auf ein anderes Anregungszentrum zurückzuführen, denn die Banden haben ein anderes Aussehen als diejenigen im Gebiet 1a und 1b. Sie zeigen eine ausgesprochene Rotationsstruktur. Außerdem treten auch andere Schwingungsdifferenzen auf.

Bei Anregung durch Elektronenstoß wird keines von diesen Absorptionsspektren beobachtet. Vielmehr tritt ein neues Spektrum auf, dessen markanteste Banden bei

	λ ÅE	ν cm^{-1}
I	5352	18686
II	5580	17922
III	5883	16998
IV	6156	16244

liegen. (Eine Wiedergabe dieses Spektrums erfolgt in einer späteren Arbeit.) Die Banden sind nach violett abschattiert und weisen eine ausgesprochen intensive Bandenkante auf. Da auch bei stärkster Belichtung keine Überdeckungssphäre zwischen diesem Emissionsspektrum und

1) I. H. Schüler, H. Gollnow u. A. Woeldike, Phys. Zeitschr. **41**, 381, 1940. II. H. Schüler u. A. Woeldike, Phys. Zeitschr. **42**, 390, 1941. III. H. Schüler u. A. Woeldike, Phys. Zeitschr. **43**, 17, 1942.

2) P. K. Seshan, Proc. Ind. Acad. Sc. A 3, 172, 1936.

dem Absorptionsspektrum der Region 2, das mit der stärksten langwelligen Absorption bei $\lambda = 4766$ ÅE endet, festgestellt werden konnte, scheint die Annahme berechtigt, daß es sich hier um ein weiteres neues Anregungszentrum handeln muß. Das Nichtauftreten der Absorptionsbanden in Emission schließt aus, daß ein Übergang zwischen höheren Anregungszuständen vorliegt. Andererseits läßt sich aus den Schwingungsdifferenzen auf einen gewissen Zusammenhang zwischen dem Emissionsspektrum und dem Absorptionsspektrum des Bereiches 2 schließen, denn das $\Delta\nu \sim 760$ cm^{-1}, was in der Emission zwischen Bande I und II einerseits und Bande III und IV andererseits beobachtet wird, tritt auch in dem Absorptionsspektrum der Region 2 wiederholt auf. Außerdem ist bei der stärksten kurzwelligen Emissionsbande $\lambda = 5352$ ÅE ebenfalls Rotationsstruktur vorhanden, wie es auch in der Absorptionsregion 2 der Fall ist. (Absorptionsregion 1a und 1b zeigen keine Feinstruktur.) Damit sind beim Chinon durch Beobachtung in Emission und Absorption drei verschiedene Anregungsmöglichkeiten festgestellt, von denen zwei energetisch ziemlich nahe beieinanderliegen. Es erhebt sich nun die Frage, wie alle diese Zustände dem Chinonmolekül zuzuordnen sind. Nun scheinen uns die neueren Vorstellungen und Begriffe der organischen Chemie, wie sie in dem Buch von B. Eistert, „Tautomerie und Mesomerie", Verlag Enke 1938 dargestellt sind, eine Möglichkeit zu geben, diese Befunde am Chinon verständlich zu machen.

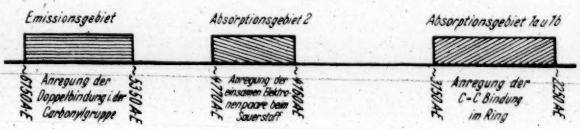


Fig. 1. Lageschema der bisher bekannten Chinonspektren mit ihrer hier vorgeschlagenen Zuordnung zu den einzelnen Anregungszentren.

Aus dem Strukturbild des Chinons $\overline{O}=\bigcirc=\overline{O}$ ergeben sich zwei festgelegte Doppelbindungen in dem eigentlichen Ring. Weiter existiert je eine Doppelbindung zwischen C und O. Außerdem hat jedes O als Restbetrag der Elektronen aus seiner L-Schale noch vier Elektronen frei, oder wie man allgemein üblich sagt, es besitzt noch zwei einsame Elektronenpaare. (Ein einsames Elektronenpaar wird als Strich am Symbol des betreffenden Atoms dargestellt[3]). Auf Grund der vorliegenden Verhältnisse möchten wir zunächst einmal annehmen, daß das Absorptionsspektrum der Region 1a und 1b im wesentlichen bedingt ist durch die Anregung der Doppelbindungen im Ring, womit gleichzeitig zum Ausdruck gebracht wird, daß der Elektronenstoß dieses Anregungszentrum nicht beeinflussen kann. Im Hinblick auf den erwähnten Befund beim Chlorbenzol, wo zwar Licht den eigentlichen Benzolring anzuregen vermag, aber beim Elektronenstoß von dieser Anregung nichts beobachtet wird, wäre diese Erscheinung beim Chinon nichts Erstmaliges.

Das Absorptionsspektrum der Region 2 möchten wir einer Anregung eines Elektrons aus den einsamen Elektronenpaaren zuordnen und bringen damit auch zum Ausdruck, daß eine Anregung der einsamen Elektronenpaare durch den Elektronenstoß nicht möglich ist. Danach ist also die Anregung der einsamen Elektronenpaare beim Chinon allein der Lichtwelle vorbehalten.

Das Emissionsspektrum soll nun der Anregung eines Elektrons der $C{=}O$-Doppelbindung entsprechen.

Das Fehlen der Emissionsbanden im Absorptionsspektrum deutet darauf hin, daß die Anregung der $C{=}O$-Doppelbindung durch Licht beim Chinon, wenn überhaupt möglich, so zumindestens doch sehr unwahrscheinlich ist. Wir stellen somit beim Chinonmolekül fest, daß die angeregten Elektronen beim Elektronenstoß andere sind als bei Lichtanregung. Zusammenfassend sind in Fig. 1 Lageschema und vorgeschlagene Zuordnung der Spektren des Chinons zu den verschiedenen Anregungszentren dargestellt.

Die Unterscheidung zwischen einer Anregung der $C{=}O$-Doppelbindung und der Anregung der einsamen Elektronenpaare beim O ist nun eine Erscheinung, die sich auch bei anderen organischen Substanzen, z. B. bei den Aldehyden nachweisen lassen müßte. Hier sind die Verhältnisse sehr günstig insofern, als von dem einfachsten Aldehyd, dem Formaldehyd $\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>\!C\!=\!O$, genauere Beobachtungen vorliegen. So haben zuerst Henri und Schou[4]) die Absorption des Formaldehyds eingehend untersucht, während Herzberg und Franz[5]) die Fluoreszenz des $HCOH$ und seine Gesetzmäßigkeiten beschrieben haben.

3) B. Eistert, l. c. S. 16.

4) V. Henri u. S. A. Schou, Zeitschr. f. Phys. **49**, 774, 1928, vgl. auch G. H. Dieke u. G. B. Kistiakowski, Phys. Rev. **45**, 4, 1934.

5) G. Herzberg u. K. Franz, Zeitschr. f. Phys. **76**, 720, 1932

Nach Henri und Schou existiert ein umfangreiches Bandensystem, dessen langwelligste Bande bei $\lambda = 3530$ ÅE liegt. Außerdem beobachten sie weiter nach rot zu eine Einzelbande bei $\lambda = 3700$ ÅE — mit α bezeichnet —, deren Absorption wesentlich schwächer ist (s. auch Fig. 2).

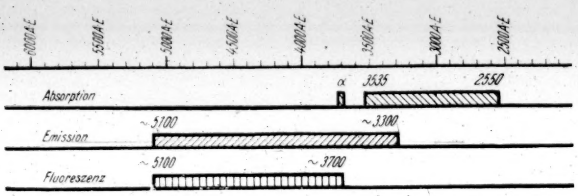


Fig. 2. Lage der Spektren des Formaldehyds (*HCOH*)

Auf Grund ihrer Analyse stellen sie fest, daß diese α-Bande einem anderen Elektronensprung als das übrige Bandensystem zuzuordnen ist. Herzberg und Franz beobachten in Fluoreszenz ein Spektrum, dessen kurzwelligste Bande diese α-Bande ist.

Wir finden bei Elektronenstoßanregung in Emission ein Spektrum, das dem Fluoreszenzspektrum von Herzberg und Franz im wesentlichen entspricht. Unser Emissionsspektrum erstreckt sich aber über $\lambda = 3700$ ÅE hinaus noch weiter nach ultraviolett, und zwar sehen wir Banden bei:

~ 3590 ÅE hier bezeichnet mit a
~ 3545 ÅE „ „ „ b
~ 3505 ÅE „ „ „ c
~ 3415 ÅE „ „ „ d
~ 3300 ÅE „ „ „ e (s. a. Fig. 2).

Aber wir beobachten nicht das Spektrum, was sich bei Lichtanregung von $\lambda = 3530$ ÅE nach violett hinzieht.

Im Hinblick auf das oben beim Chinon Gesagte ist eine Deutung dieser Befunde gegeben. Beim Formaldehyd sind eine Doppelbindung zwischen *O* und *C* und die einsamen Elektronenpaare beim *O* als Anregungsmöglichkeiten vorhanden. Wenn man nun das Absorptionsspektrum, das von $\lambda = 3535$ ÅE an nach ultraviolett verläuft, als Anregung der einsamen Elektronenpaare des *O* deutet, dann wird es verständlich, warum in der Emission dieses Spektrum nicht auftritt; denn auch beim Chinon ist das der Anregung der einsamen Elektronenpaare entsprechende Spektrum in Emission nicht zu beobachten. Das weiter nach rot liegende Emissionsspektrum ist dann einer Anregung eines Elektrons aus der Doppelbindung des $C{=}O$ zuzuordnen. Wie beim Chinon liegt dieses Spektrum auch etwas nach rot (kleinere Anregungsenergie) verlagert gegen das Spektrum, was von der Anregung der einsamen Elektronenpaare herrührt. Beim Formaldehyd stellen wir nun fest, daß eine Bande dieses Emissionsspektrums, nämlich die α-Bande, auch bei Lichtanregung beobachtet wird, aber wie ausdrücklich betont wird, ist die Intensität dieser Bande im Hinblick auf die Gesamtintensität des Absorptionsspektrums sehr schwach. Es ist also daraus zu schließen, daß die Anregung der $C{=}O$-Doppelbindung durch Licht sehr viel unwahrscheinlicher ist als die Anregung der einsamen Elektronenpaare.

Wenn die Analyse von Henri und Schou zu Recht besteht, so läßt sich noch weiteres schließen. Diese Verfasser geben nämlich an, daß im Gegensatz zu den Hauptabsorptionsbanden, wo Tripletts beobachtet worden sind, in der α-Bande Dubletts auftreten. Dieser Befund weist darauf hin, daß bei der Anregung der Doppelbindung des $C{=}O$ eine *jj*-Kopplung besteht. Es müßte also der Fall vorliegen, daß das angeregte Elektron der $C{=}O$-Bindung im Hinblick auf die anderen Elektronen sich mit Bahn und Spin selbständig einstellt. Für den angeregten Zustand würde das praktisch einer Aufhebung der Doppelbindung gleichkommen, wodurch auch verständlich wird, daß die angeregten Zustände der Doppelbindung und die der einsamen Elektronenpaare energetisch so nahe beieinanderliegen[6]).

6) Unsere Erklärung setzt voraus, daß die Feststellung von Henri und Schou (l. c.), wonach die α-Bande einem anderen Elektronensprung zuzuordnen ist als die übrigen Absorptionsbanden, zutrifft. Nun liegen aber in einer Arbeit von Gradstein (Zeitschr. Phys. Chem. B. **22**, 384, 1933) und in einer weiteren von Mulliken (Journ. Chem. Phys. **3**, 564, 1936) Deutungsversuche vor, die α-Bande und die übrigen Absorptionsbanden dem gleichen Elektronensystem zuzuordnen. Gradstein stellt experimentell fest, daß die Fluoreszenz, deren Grundbande die α-Bande ist, nicht so sehr durch Lichtabsorption aus dem Grundzustande entsteht, als vielmehr durch Einstrahlung von Licht aus den ersten angeregten Schwingungszuständen der Hauptabsorption (diese Banden sind mit A, B und C bezeichnet). Auf Grund dieser Tatsache gibt Gradstein das nebenstehende Übergangsschema an (Fig. 3). Dazu setzt er voraus, daß es sich um einen verbotenen Elektronenübergang handelt, dessen Null-Null-Übergang streng verboten ist. Außerdem verlangt er eine Energieabwanderung im angeregten Zustand von den höheren Schwingungszuständen zum Schwingungszustand Null durch Stöße zweiter Art. Die Anregungsniveaus unserer kurzwelligsten Emissionsbanden *c*, *d*, *e* müssen nun nach der Auffassung von Gradstein höher als das Anregungsniveau der α-Bande, ja auch sogar höher als das

Eine weitere Stütze dafür, daß eine Unterscheidung zwischen der Anregung der $C{=}O$-Doppelbindung und der Anregung der einsamen Elektronenpaare beim O vorliegt, scheint uns

Anregungsniveau der Absorptionsbande A sein. Sie liegen also etwa in dem gleichen Gebiet wie die Anregungsniveaus der Übergänge B und C und müssen wie diese auch Schwingungsquantenzahlen >0 besitzen. Wenn die Anregungszustände von A, B, C usw. einerseits und von a bis e andererseits der Anregung des gleichen Elektronenzustandes zugeordnet werden sollen, dann müßten in dem Bereich des Spektrums, in dem sowohl Emission als auch Absorption beobachtet wird, die gleichen Banden auftreten, wie das z. B. in dem Überdeckungsbereich beim Benzol früher gezeigt worden ist (Nr. II 1. c.). Eine Abwanderung der Energie aus

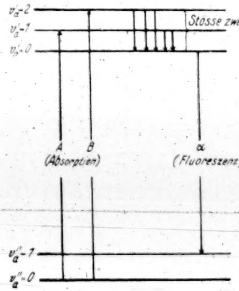


Fig. 3. Schema des Anregungsmechanismus vom Formaldehyd nach Gradstein.

den höheren Anregungsniveaus von A, B, C usw. nach dem schwingungslosen Zustand $\dot{z}_1''{=}0$ durch Stöße zweiter Art, die das Fehlen der Übergänge A, B, C usw. in Emission erklären könnte, kann bei unseren Versuchen, die bei einem Druck <1 mm Hg stattfinden, sicherlich nicht in dem Maße angenommen werden, wie in der Absorption bei 50 mm Hg Druck, was sich auch aus dem allgemeinen Intensitätsverlauf unseres Emissionsspektrums einwandfrei ergibt. Wir sind also gezwungen, zwei verschiedene angeregte Elektronenzustände anzunehmen, wobei — wie gesagt — der eine nur in Absorption beobachtet wird, während der andere im wesentlichen nur in der Emission erscheint. Nach unserer oben gegebenen Deutung entsprechen nun die Absorptionsübergänge A, B, C usw. der Anregung eines einsamen Elektronenpaares des Sauerstoffes und das Emissionsspektrum der Anregung eines O-Elektrons der $C{=}O$-Doppelbindung. Die Fluoreszenz haben wir jetzt so aufzufassen, daß die durch Licht aufgefüllten Anregungszustände A, B, C usw. durch Stöße 2. Art nach dem Anregungszustand der α-Bande abtransportiert werden, wobei gleichzeitig der angeregte Zustand des einsamen Elektronenpaares in den Anregungszustand eines Elektrons der Doppelbindung übergeht, d. h. also es findet eine Änderung des Elektronenzustandes innerhalb der Elektronen des gleichen Atomes statt, und diese Anregungszustände liegen sehr nahe beieinander. So liegt die Absorptionsgruppe A um $\lambda \sim 3535$ ÅE herum und die

auch aus den Befunden von Kato und Someno[7]) hervorzugehen. Diese Verfasser haben Phenol C_6H_5OH, Anisol $C_6H_5{-}O{-}CH_3$ und Diphenyläther $C_6H_5{-}O{-}C_6H_5$ in Absorption untersucht und finden bei allen drei Molekülen im Gebiet $\nu = 41000$–48000 cm^{-1} analoge Absorptionsspektren, die sie der Anregung des einfachgebundenen Sauerstoffes zuordnen. Da es sich bei diesen Molekülen nur um eine Anregung der einsamen Elektronenpaare des O handeln kann, ist es nach dem oben Gesagten verständlich, daß bei der Anregung durch Elektronenstoß dieses Spektrum nicht beobachtet wird. Bei diesen Verbindungen ist keine $C{=}O$-Doppelbindung vorhanden; damit fällt auch die Möglichkeit fort, ein Emissionsspektrum zu beobachten, was dieser Anregung entspricht. Beim Phenol und Anisol beobachten wir in Emission lediglich die Spektren, die der Anregung des Benzolringes entsprechen.

So liegen also auf Grund unserer Befunde in Emission und auf Grund des Vergleiches mit der Absorption verschiedene Beispiele vor, die auf einen Unterschied zwischen Licht- und Elektronenanregung bei dem Molekülteil $>C{=}O$ schließen lassen.

Die beobachtete Differenzierung zwischen Emission und Absorption beweist eindeutig, daß von einer Elektronenwolke um das gesamte Molekül herum bei den bisher genannten Substanzen nicht gesprochen werden darf, denn eine Elektronenhülle, die sich aus den π-Elektronen der Doppelbindung und vielleicht auch aus den einsamen Elektronenpaaren aufbauen könnte, ließe ein identisches Verhalten zwischen Licht und Elektronen erwarten. Wenn nun auch nach dem Gesagten von einer Lokalisierung der Elektronen in bezug auf die Anregung in den organischen Molekülen gesprochen werden darf, so bleibt selbstverständlich die Möglichkeit einer Wechselwirkung der Elektronen im Molekül bestehen,

Emissionsgruppe b bei $\lambda \sim 3545$ ÅE, so daß sich die Rotationslinien dieser Gruppen bereits überdecken. Nach unserer Deutung besagt die schwache Lichtabsorption von α im Gegensatz zur starken Hauptabsorption A, B, C usw., daß die Anregung eines Elektrons der Doppelbindung unerheblich viel schwächer ist als die Anregung der einsamen Elektronenpaare. Diese Erscheinung liegt in dem gleichen Sinn wie die Beobachtung am Chinon, wo ja die Anregung der $C{=}O$-Doppelbindung durch Licht überhaupt nicht beobachtet wird. Der Befund von Dieke u. Kistiakowski (Proc. Nat. Acad. Washington **18**, 367, 1932), daß in Absorption das Intensitätsverhältnis von A und α temperaturabhängig ist, läßt sich auch nach unserer Auffassung im Sinne von Gradstein deuten.

[7]) S. Kato u. F. Someno, Sci. Pap. Tokyo **34**, 905, 1937/38.

was ja auch in der verschiedenen Anregungsenergie des gleichen Anregungszentrums bei verschiedenen Molekülsorten (z. B. Aldehyde, Phenole, Ketone) zum Ausdruck kommt.

Tabelle I[8])

Untersuchte Substanz	Anregungsenergie der einsamen Elektronenpaare beim O in cm^{-1}	Anregungsenergie beim O-Atom in cm^{-1}	Elektronenübergänge beim freien O
		15868	$2p^4(^3P) \rightarrow 2p^4(^1D)$ verboten
Chinon	20970		
Formaldehyd	28320		
	—	33793	$2p^4(^3P) \rightarrow 2p^4(^1S)$ verboten
Phenol	41300		
Wasser $H-O-H$	56100 (~ 73000)		
		73768	$2p^4(^3P) \rightarrow 2p^3 3s(^5S^0)$ erlaubt

In Tabelle I sind diejenigen Anregungsenergien aufgetragen, die nach unserer Auffassung der niedrigsten Anregung eines Elektrons der einsamen Elektronenpaare des Sauerstoffes entsprechen. Es handelt sich um Moleküle, die nur einsame Elektronenpaare am O besitzen. In diese Tabelle gehört eigentlich auch die Gruppe der Ketone hinein, aber die Zuordnung der beobachteten Absorptionen läßt noch verschiedene Deutungsmöglichkeiten zu, so daß diese Gruppe nicht in die Tabelle mit aufgenommen worden ist.

Im Hinblick auf die Anregungszustände des freien Sauerstoffatoms, die wir in der Tabelle mit angegeben haben, liegen die Molekülanregungen alle höher als der erste allerdings verbotene Übergang beim O-Atom (15868 cm^{-1}). Nun sind im Molekül aber hinreichend Bedingungen vorhanden, die solche Verbote aufheben können, so daß es durchaus nicht notwendig ist — wie vielfach geschehen —, die tiefste Anregungsenergie im Molekül nur vom ersten erlaubten Zustand des O-Atoms (73768 cm^{-1}) aus zu betrachten.

Man könnte dann weiter folgern: Jede der in Tabelle I angeführten Substanzen ist ein Repräsentant einer chemischen Gruppe. Innerhalb der einzelnen Gruppen sind die entsprechenden Anregungszustände relativ wenig verschieden voneinander. So liegen für Formaldehyd, Azetaldehyd, Propionaldehyd und Butyraldehyd (d. h. gesättigte Aldehyde) diese Werte etwa zwischen 28300 und 29400 cm^{-1} [8]). Die Energiedifferenzen sind also klein in bezug auf die Energieunterschiede, die wir zwischen den einzelnen Gruppen antreffen. Es liegt nun nahe, die Anregungsenergien dieser einzelnen Gruppen mit den chemischen Gruppeneigenschaften in Verbindung zu bringen und weiter diese Energien mit den Anregungsstufen des freien Sauerstoffatoms zu vergleichen. Dann hätte man die Anregungsenergien der organischen Substanzen in Tabelle I aufzufassen als die Anregungsenergien eines durch die Wechselwirkung mit dem übrigen Molekül gestörten Sauerstoffatoms, d. h. also es liegen verschiedene Mischungsverhältnisse der Zustände des freien O vor. Das Charakteristikum der chemischen Gruppen wäre dann letzten Endes gegeben durch die Stellung ihrer Anregungsenergien zu den Elektronenübergängen des freien Sauerstoffatoms.

Wie sich die Anregungsenergie eines Sauerstoffelektrons aus den einsamen Elektronenpaaren ändert, wenn in dem Molekülmechanismus neue Doppelbindungen eingebaut werden, oder mit anderen Worten, wenn Anzahl und Stellung der Wasserstoffatome zum O geändert wird, kann man aus den Aldehyden ersehen. Die gesättigten Aldehyde haben, wie oben bereits angegeben, Anregungsenergien zwischen 28300 und 29400 cm^{-1}, während die ungesättigten Aldehyde Krotonaldehyd $CH_3-CH=CH-COH$ und Akrolein $CH_2=CH-COH$ bei 26300 bzw. 24200 cm^{-1} liegen; d. h. also, die Einführung einer Doppelbindung und die damit verbundene Lageveränderung der H zum O bewirkt eine Herabsetzung der Anregungsenergien. Ähnlich wie hier innerhalb einer Gruppe gezeigt ist, liegen auch die Verhältnisse beim Übergang von einer Gruppe zur anderen. Es soll in einer späteren Arbeit darüber eingehender berichtet werden.

Zusammenfassend läßt sich folgendes sagen: Die Unterschiede, die das Experiment bei unseren Versuchen mit Chlorbenzol, Chinon, Formaldehyd und Phenol zwischen Licht- und Elektronenanregung zeigt, sind ein eindeutiger Hinweis dafür, daß man bei organischen Molekülen trotz vorhandener Wechselwirkung von Anregungszentren sprechen kann, und daß diese Anregungszentren verschieden sind für die „große" elektromagnetische Lichtwelle und für die „viel kleinere" Korpuskularwelle des Elektrons. Wir haben versucht, die experimentellen Befunde dadurch zu erklären, daß wir zwischen

8) Diese Werte sind entnommen einer Zusammenfassung von Sponer und Teller, Rev. of. mod. Phys. **13**, 75, 1941, s. a. dort Literatur.

einer Anregung von einsamen Elektronenpaaren (durch Licht) und einer Anregung von Doppelbindungen (im wesentlichen durch Elektronenstoß) unterscheiden. Es muß sich nun herausstellen, ob diese Deutung sich auch bei anderen Befunden bestätigt.

Wesentlich für die Anregung komplizierter Moleküle, die zahlreiche Atome mit einsamen Elektronenpaaren, abgeschlossenen Ringen und Doppelbindungen enthalten, wird sein, wie sich der hier vorgeschlagene Deutungsmechanismus erweitern wird.

In dieser Arbeit ist als einfachster Fall in der Hauptsache das Sauerstoffatom als Anregungszentrum des Moleküls für Licht und Elektronenstoß betrachtet worden.

Der Befund am Chlorbenzol (analog auch Brombenzol) zeigt, daß durch Licht und Elektronenstoß anregbare Zentren (hier der Benzolring) unter gewissen Umständen so abgeschirmt werden können, daß in der Emission das stoßende Elektron nicht mehr auf dieses Anregungszentrum wirken kann. Diese Tatsache ist nicht nur beschränkt auf die durch größere Elektronenaffinität ausgezeichneten Halogene als Substituenten bei Benzolderivaten, sondern auch beim Nitrobenzol und Nitrotoluol H_3C läßt die Emission keine Anregung des Ringes erkennen.

Zum Schluß der Arbeit seien hier noch einige Bemerkungen mitgeteilt, die zwar nicht unmittelbar mit der vorangegangenen Darstellung zusammenhängen, die aber doch in das Kapitel der Anregung organischer Substanzen durch Elektronenstoß gehören.

1. Beim Benzol sind im Ring 3 Doppelbindungen vorhanden, deren Anregung sowohl durch Licht wie durch Elektronenstoß möglich ist. Es handelt sich hier um Doppelbindungen zwischen zwei *C*-Atomen, während bei den oben diskutierten Molekülen die Doppelbindung zwischen einem *C*- und einem *O*-Atom bestand. Im Hinblick darauf müssen wir bezüglich der Anregung von Doppelbindungen feststellen, daß sie durch Elektronenstoß durchweg angeregt werden, daß dagegen bei Anregung durch Licht die verschiedensten Möglichkeiten eintreten können. Während beispielsweise beim Chinon keine Anregung der Doppelbindung in der Karbonylgruppe beobachtet wird, ist die Anregung der *C*=*C*-Doppelbindung ohne weiteres möglich. Die Frage, ob die Partner der Doppelbindung gleich oder verschieden sind (*C*=*O* oder *C*=*C*), kann für die Lichtanregung der Doppelbindung von Wichtigkeit sein. Auch besteht noch eine Unterscheidungsmöglichkeit darin, ob die Partner einsame Elektronenpaare besitzen oder nicht. Die Nichtanregung der *C*=*C*-Doppelbindungen im Ring des Chinons und im Benzolring des Chlorbenzols in der Glimmentladung sind eine gesonderte Erscheinung, deren Deutung nicht im Rahmen der hier entwickelten Vorstellungen liegt.

2. In der Arbeit III sind die dort beschriebenen grünen und blauen Spektren als Anregungsspektren des Phenyls gedeutet worden. Bei gelegentlichen Diskussionen wurde der Einwand gemacht, daß diese Spektren auch angeregte CH_3-Spektren sein könnten, weil die hierfür untersuchten Substanzen nicht nur die Phenylgruppe, sondern auch zumindest eine CH_3-Gruppe gemeinsam hätten. Daß dieser Einwand nicht zutrifft, zeigt der Befund am Benzaldehyd . Hier beobachten wir in der Emission sehr intensiv das erwähnte blaue Spektrum. Da hier kein CH_3 vorhanden ist, ist damit eine neue Stütze gegeben für unsere Deutung, daß nämlich die genannten Spektren von dem angeregten Phenyl herrühren.

3. Wir haben weiter in Arbeit III beim Toluol als Abtrennungsarbeit der Methylgruppe vom Benzolring den maximalen Wert von 57 kcal/Mol angegeben. Es ist uns verschiedentlich entgegengehalten worden, daß dieser Wert nicht mit dem bisher bekannten von ~ 80 kcal/Mol übereinstimmt. Wir müssen aber betonen, daß diese beiden Werte sich nicht auf denselben Abtrennungsvorgang beziehen. Aus unserer Darstellung geht hervor, daß der von uns gegebene Wert dem angeregten Molekül zugehört, während ja die 80 kcal/Mol die Abtrennungsarbeit für den Grundzustand sind.

Zum Schluß möchten wir dankend feststellen, daß wir großes Entgegenkommen bei Klärung von Fragen aus dem Gebiet der organischen Chemie bei den zuständigen Herren aus dem Kaiser - Wilhelm - Institut für physikalische Chemie gefunden haben.

Ebenfalls danken wir Herrn Dr. Bopp für gelegentliche Diskussionen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei nicht nur für die Bereitstellung von Spektralapparaten, sondern auch für die Zuweisung weiterer Geldmittel gedankt.

Die Untersuchung wurde mit dankenswerter Unterstützung der I.G.-Farbenindustrie, Ludwigshafen, durchgeführt.

Berlin-Dahlem, den 11. Juli 1942.

(Eingegangen 24. Juli 1942)

Über Thermospannungen im einmetallischen Kreis, geprüft an Einkristallen aus Zink, Kadmium und Wismut

Von Waldemar Dickler

A. Einleitung

Seebeck (1) beobachtete, daß ein elektrischer Strom floß, wenn er das eine glühend gemachte Ende eines nicht oxydierbaren Drahtes mit dem kalten Ende in Berührung brachte. Daraus schloß er, daß auch in einem homogenen Kreis eine Thermospannung auftritt, wenn eine unsymmetrische Temperaturverteilung vorhanden ist.

Später wurde diese Beobachtung von verschiedenen Autoren auf Inhomogenitäten des Leiterkreises zurückgeführt. Dieser Schluß gründete sich auf den Satz von Magnus, der besagt: „In einem homogenen Kreis kommen permanente Ströme nie vor bei noch so variierender Gestalt und Temperaturverteilung des Leiters."

Die allgemeine Gültigkeit dieses Satzes wurde später von Benedicks (2) auf Grund seiner Untersuchungen angezweifelt. Er benutzte zur Erzeugung unsymmetrischer Temperaturgefälle zwei Methoden:

1. Das sog. Drosselkreuz (2) und
2. Scharfe Einschnürungen des homogenen Leiters.

Gegen beide Methoden sind jedoch von den verschiedensten Forschern Einwände erhoben worden.

In diesem Zusammenhang ist eine sehr interessante Abhandlung erschienen von Terada, Tsutsui und Tamano (3), die absichtlich das Prinzip der Einschnürung vermieden und Drähte von einheitlichem Querschnitt benutzten, in welchen entweder ein symmetrischer oder ein unsymmetrischer Temperaturabfall mit Hilfe passender Öfen hervorgerufen werden konnte. Drähte aus homogenem Metall, z. B. Kupfer, Silber oder Wolfram, ergaben bei unsymmetrischem Temperaturabfall Thermospannungen, die aber einer periodischen Schwankung unterlagen, sobald der Ofen dem Draht entlang bewegt wurde. Auch bei symmetrischem Temperaturgefälle ergab sich ein solcher Effekt, der größer war, als ein Benedicks-Effekt sein konnte ($> 10^{-7}$ Volt). Daraus schlossen die Autoren, daß dieser Effekt durch eine fabrikationstechnisch hervorgerufene periodisch bevorzugte Orientierung der Mikrokristalle bedingt war. Auch Rekristallisation durch Ausglühen der Drähte konnte solche bevorzugte Orientierung nicht beseitigen, da der symmetrische Effekt sowohl an ausgeglühtem, wie an hart gezogenem Draht festzustellen war.

Um nun die oben geschilderten Mängel auszuschalten, wurden in der vorliegenden Arbeit Untersuchungen an Einkristallen durchgeführt und mit polykristallinem Material verglichen. Die Messungen wurden an Zink-, Kadmium- und Wismuteinkristallen durchgeführt.

Die auf bekannte Weise erhaltenen polykristallinen Stäbe aus reinem Metall von Merck

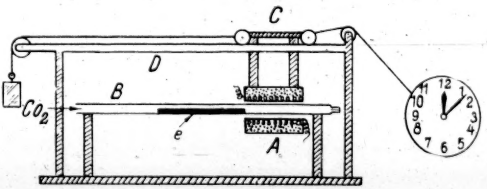


Fig. 1. Züchtung von Einkristallstäben mittels beweglichem elektrischen Ofen.

wurden in nachfolgend beschriebener Apparatur umkristallisiert[1]). Der Polykristall e wurde in die horizontal liegende Röhre aus schwer schmelzbarem Glas B eingelegt, durch die ein langsamer Strom von trockner Kohlensäure geleitet wurde. Der elektrische Ofen A, der an dem Wagen C aufgehängt war, wurde mit Hilfe einer Uhr langsam entlang der Doppelschiene D über B gezogen. Die günstigste Laufzeit von einem Ende des Metallstabes e zum anderen (etwa 30 cm) betrug 7 Stunden. Nach dem Erkalten wurden die einhüllenden Glasröhren zerschlagen und der Kristall freigelegt. Bei Wismut wurden statt Glasröhren Messingrinnen verwendet, deren eine Kante vorsichtig durchgefeilt wurde. Durch Anätzen der Stäbe mit verdünnter Salpetersäure war zu erkennen, ob es sich um reine Einkristalle handelte.

Die Orientierung der Wismuteinkristalle wurde nach Boydston (4) durch Messung der Thermospannung gegen Konstantan ermittelt.

B. Aufbau der Apparatur

Einkristallstäbe e aus *Zn*, *Cd*, *Bi* wurden mit den beiden Enden durch die Stopfbüchsen b in die beiden Wasserkühlgefäße a so eingesetzt, daß sie mit den Gefäßen keinen leitenden Kontakt

1) Eine von Herrn cand. phys. Lotz durchgeführte spektralanalytische Untersuchung des Zinks ergab folgende Analyse: *Mg*, *Cu*, *Ag* und *Ti* weniger als $^1/_{1000}$ Proz., *Pt*, *Hg* und *Be* zwischen $^1/_{100}$ und $^1/_{1000}$ Proz.

hatten. Die Wassereinlaufrohre endeten dicht über den Kristallenden, um eine gute Kühlung der Lötstellen zu gewährleisten. Zur Kontrolle der Kühlwassertemperatur war ein Quecksilberthermometer in eines der Gefäße eingebaut. Für die Einstellung verschiedener Temperaturgefälle konnte mit Hilfe des elektrischen Ofens O an verschiedenen Stellen (L, M, R) geheizt werden.

Bei den Messungen an Zinkstäben dienten zur Kontrolle der Temperatur an den Stellen L, M, R, A' und B' angebrachte Konstantandrähte, deren Thermospannung gegen den Einkristallstab mit dem Millivoltmeter gemessen wurde. Die Punkte A' und B' waren die Austrittstellen des Kristalls aus dem Wasser. Sie waren 14 cm voneinander entfernt und dienten zur Ermittlung des Temperaturgefälles auf dem Einkristall im Kühlwasser. An den Stellen A und B waren ebenfalls je ein Konstantandraht angelötet und außerdem je ein 7 cm langer Zinkdraht, an dessen Enden C bzw. D wieder ein Konstantandraht angelötet war. Somit konnte auch eine Temperaturmessung an den Punkten A, B, C und D durchgeführt werden zur Kontrolle des Temperaturgefälles im Wasser. Die einzelnen Konstantandrähte führten zu zwei Stufenschaltern S_1 und S_2, von denen wahlweise die einzelnen Lötstellen (AB usw.) der Meßanordnung über einen Umschalter U an ein Millivoltmeter oder Galvanometer gelegt werden konnten.

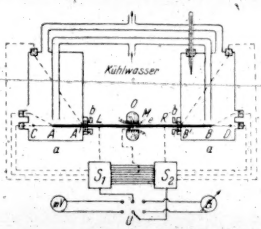


Fig. 2. Schaltskizze.

Nachdem bei Zink die Temperaturverhältnisse für verschiedene Lagen des Ofens (L, M, R) genau ermittelt waren (Fig. 3), konnte bei Wismut und Kadmium auf Messung an den Punkten A', B', C und D verzichtet werden. Die Temperaturdifferenz zwischen den Punkten A und C bzw. B und D betrug im Höchstfalle 1,4° für den Zinkeinkristall $\varphi = 18°$ und 0,2° für den Zinkeinkristall $\varphi = 23°$. Doch ist, wie sich später zeigt, diese Temperaturdifferenz mindestens teilweise nur vorgetäuscht (siehe S. 427). Bei Wismut und Kadmium wurde an den Stellen L, M und R die Temperatur mit einem Siemens-&-Halske-Pyrometer mit zugehörigem Silber-Konstantanthermoelement gemessen. Dies war erforderlich, weil bei Wismut die Thermospannung stark von der Orientierung des Wismuteinkristalls abhängt (siehe Fig. 4) und daher eine Temperaturmessung durch Anbringen von Konstantandrähten an den Punkten L, M und R wie bei Zink nicht möglich war.

Wie schon erwähnt, ist das Temperaturgefälle bei dem Zinkeinkristall $\varphi = 23°$ auf der Strecke AC bzw. BD im Höchstfalle 0,2° C, das auf der Strecke $A'A$ bzw. $B'B$ 20° C bzw. 3,5° C. Der Temperaturabfall von L nach B' verläuft linear, wie die Temperaturmessungen in M (206° C) und R (89° C) zeigen. Aus der Lage der Meßpunkte L, M und R geht hervor, daß das Temperaturgefälle auf der Strecke $LMRB'$ 36°/cm beträgt, während auf der Strecke LA' ein solches von 87°/cm besteht. Steht der Ofen am Punkt R, so ist die Temperaturverteilung spiegelsymmetrisch zu der eben beschriebenen. Die Stellung des Ofens im Punkt M ergibt ein beiderseits symmetrisches Gefälle von 50°/cm. Analog den eben beschriebenen Kurven verlaufen die für den Zinkeinkristall $\varphi = 18°$ und für die Ofentemperatur 200° C bzw. 100° C.

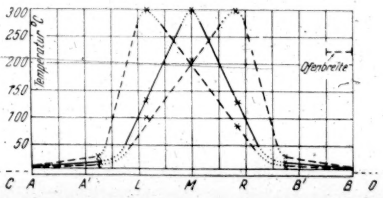


Fig. 3. Temperaturverteilung auf den Stäben bei verschiedener Ofenlage ($t = 300°$ C) (Abszissenteilung „ein Teilstrich = 2 cm").

C. Meßergebnisse

a) Zink

Erster Einkristall ($\varphi = 18°$)

Nachdem der Kristall in die Kühlgefäße eingesetzt war, wurde der Ofen geheizt und Temperaturkonstanz abgewartet. Die Heizung erfolgte an den Punkten L, M und R jeweils bis zur angegebenen Temperatur t, und zwischen den Punkten AB, AD usw. wurde mit einem Galvanometer (Empfindlichkeit: $1{,}27 \cdot 10^{-6}$ Volt/cm bei einem Skalenabstand von 475 cm) die Spannung gemessen.

Dabei ergaben sich z. B. die Werte der folgenden Tabellen (positives Vorzeichen bedeutet,

der Strom fließt im Kristall von A nach B, A nach D usw.):

Ausschlag zwischen	Ofen bei L cm	M cm	R cm	Ofentemperatur
AB	+19,5	+ 0,6	− 4,4	
AD	+25,5	+ 6,5	+ 5,9	
AC	+20,2	+ 6,5	+ 5,3	$t=52°C$
BC	+ 1,9	+ 6,6	+ 9,7	
BD	+ 7,7	+ 6,9	+10,5	
CD	+ 5,4	+ 0,7	+ 0,6	
AB	+15,3	− 7,8	−12,2	
AD	+22,5	+ 3,8	+ 8,1	
AC	+22,7	+13,2	+12,9	$t=82°C$
BC	+ 8,8	+23,5	+25,7	
BD	+ 8,0	+12,1	+20,9	
CD	+ 0,9	−11,6	− 5,4	
AB	+11,9	−14,1	−38,6	
AD	+23,6	+ 2,0	− 5,8	
AC	+38,1	+27,6	+18,8	$t=165°C$
BC	+26,3	+44,7	+58,5	
BD	+11,3	+18,3	+33,2	
CD	−14,4	−26,9	−25,2	
AB	+16,7	−16,9	−49,1	
AD	+29,7	+ 4,4	−11,2	
AC	+50,3	+30,9	+22,4	$t=207°C$
BC	+34,3	+47,7	+72,1	
BD	+13,5	+21,9	+38,9	
CD	−21,0	−27,6	−33,7	

Zweiter Einkristall ($\varphi = 23°$)

Ausschlag zwischen	Ofen bei L cm	M cm	R cm	Ofentemperatur
AB	+ 6,2	+ 3,1	+ 3,4	
AD	+ 9,4	+ 7,1	+ 4,5	
AC	− 1,5	− 2,7	− 1,8	$t=100°C$
BC	− 7,2	− 5,9	− 4,7	
BD	+ 4,0	+ 3,8	+ 2,0	
CD	+10,5	+ 9,6	+ 6,3	
AB	− 6,8	− 3,8	− 5,3	
AD	− 4,4	− 3,2	− 3,8	
AC	− 3,4	− 4,0	− 2,4	$t=200°C$
BC	+ 3,8	+ 0,5	+ 3,2	
BD	+ 2,9	+ 0,9	+ 1,8	
CD	− 1,3	− 0,9	− 1,6	
AB	−19,5	−15,7	−13,7	
AD	−16,8	−11,5	−12,9	
AC	− 7,2	− 3,1	− 4,0	$t=300°C$
BC	+13,4	+13,1	+ 9,8	
BD	+ 3,8	+ 5,2	+ 1,4	
CD	−10,9	− 8,9	− 9,0	

Die Zahlen vorliegender Tabellen sind Mittelwerte aus je zehn Einzelmessungen, die wenig streuen und bei Wiederholung sich wieder einstellen.

Da diese Ausschläge bei fast gleicher Orientierung der beiden Einkristalle so grundverschieden ausfallen, wurden noch Versuche in vereinfachter Form an käuflichem Zinkdraht von 1,5 mm Durchmesser und 28 cm Länge durchgeführt. Dabei wurde nur zwischen den Punkten A und B gemessen bei einer Temperatur von 200° C.

Ofen bei:	L	M	R
Ausschlag zwischen AB	+11,0	+10,5	+2,0 cm.

Nun wurde dieser Draht um 2 mm gereckt und der Versuch wiederholt.

Ofen bei:	L	M	R
Ausschlag zwischen AB	+7,8	+6,0	−5,5 cm.

Diese Ergebnisse werden in der Diskussion (S. 425) besprochen. Zunächst sollen noch die Meßergebnisse an Kadmium und Wismut gegeben werden.

b) Kadmiumeinkristall ($\varphi = 73°$)

Bei Kadmium wurde wie bei dem Zinkdraht nur zwischen den Punkten A und B gemessen bei einer Temperatur von 200° C.

Ofen bei:	L	M	R
Ausschlag zwischen AB	−10,0	−10,0	−1,0 cm.

c) Wismut

1. Meßergebnisse an drei Wismuteinkristallen I, IV, V verschiedener Orientierung

Genau wie bei dem Kadmium wurde auch hier nur zwischen den beiden Punkten A und B gemessen, bei einer Ofentemperatur von 200° C.

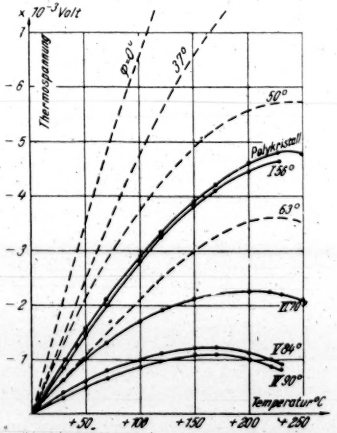


Fig. 4. Abhängigkeit der Thermospannung Bi-Konstantan bei verschiedener Lage der Hauptachse. (——— eigene Messungen, – – – – nach Boydston), φ Winkel zwischen hexagonaler Achse und Richtung der Thermokraft.

Bei der Messung der Kristallstäbe I und V wurde die Galvanometerempfindlichkeit durch Vorschalten eines Widerstandes herabgesetzt auf $6{,}9 \cdot 10^{-6}$ Volt/cm.

Ofen bei:	L	M	R
Ausschlag zwischen			
AB	$-35{,}0$	$-35{,}0$	$-37{,}0$ cm für Kristall I,
AB	$-22{,}0$	$-5{,}0$	$-21{,}0$ cm für Kristall IV,
AB	$-33{,}0$	$-17{,}0$	$-69{,}0$ cm für Kristall V.

2. Meßergebnisse an Wismutpolykristallen

Die gleichen Messungen wie bei den Wismuteinkristallen, jedoch bei verschiedenen Ofentemperaturen, wurden bei zwei Wismutpolykristallen durchgeführt.

Die Galvanometerempfindlichkeit war die gleiche wie bei den Einkristallen I und V ($6{,}9 \cdot 10^{-6}$ Volt/cm).

Erster Wismutpolykristall

Ofen bei			
L	M	R	Temperatur C
cm Ausschlag			
$-29{,}5$	$+7{,}5$	$-14{,}0$	43,8
$-48{,}5$	$+15{,}0$	$-25{,}0$	67,5
$-66{,}5$	$+20{,}0$	$-36{,}0$	91,5
$-85{,}5$	$+25{,}0$	$-49{,}0$	115,0
$-98{,}5$	$+30{,}0$	$-55{,}0$	130,0
$-111{,}5$	$+32{,}0$	$-63{,}5$	163,0
	.	.	.
	.	.	.
	.	.	.
	.	$-80{,}0$	208,0
	$+36{,}0$		211,0

Zweiter Wismutpolykristall

Ofen bei					
L		M		R	
Temperatur C	cm Ausschlag	Temperatur C	cm Ausschlag	Temperatur C	cm Ausschlag
28,1	$-9{,}5$	30,0	$-11{,}0$	28,1	$-12{,}8$
52,0	$-21{,}5$	53,7	$-30{,}0$	52,0	$-31{,}0$
79,3	$-36{,}0$	77,5	$-48{,}0$	80,5	$-47{,}0$
87,5	$-41{,}0$	80,4	$-58{,}0$	80,4	$-52{,}0$
101,1	$-45{,}0$	101,3	$-68{,}0$	102,0	$-60{,}0$
123,5	$-57{,}0$	125,0	$-87{,}0$	126,0	$-70{,}0$
146,0	$-65{,}0$	149,0	$-101{,}0$	146,0	$-82{,}0$
150,2	$-71{,}0$	161,0	$-107{,}5$	163,0	$-92{,}0$
172,5	$-75{,}0$	173,0	$-111{,}5$	171,0	$-95{,}0$
188,0	$-82{,}0$	185,0	$-119{,}0$	183,0	$-102{,}0$
203,0	$-85{,}0$			207,0	$-106{,}0$

D. Diskussion der Meßergebnisse

Im Falle Zinkeinkristall ($\varphi = 18°$) bei einer Ofentemperatur von 207° C zeigt die Messung zwischen den Punkten AB einen Galvanometerausschlag von $-49{,}1$ cm, wenn der Ofen rechts steht, $+16{,}7$ cm, wenn er links steht, und $-16{,}9$ cm, wenn das Temperaturgefälle symmetrisch ist. Das Vorhandensein des Ausschlages bei symmetrischer Ofenstellung zeigt, daß zwischen den beiden Punkten A und B noch eine geringe Temperaturdifferenz besteht, und zwar ist der Punkt B um 0,5° C wärmer als der Punkt A. Ursache des Ausschlages kann nur ein Thermoeffekt sein, da bei symmetrischem Temperaturgefälle kein Benedicks-Effekt zu erwarten ist. Daß B wärmer als A ist, geht aus dem Vorzeichen hervor, das übereinstimmt mit dem des Effektes bei der Ofenstellung R.

Die Messungen zwischen AC, ebenso zwischen BD ergaben bedeutende Spannungen von 30 bis $60 \cdot 10^{-6}$ Volt. Das entspräche Temperaturdifferenzen von $^1/_2$ bis 2° C, die im fließenden Wasser unmöglich aufrechterhalten werden können. Diese Werte sind nur durch Strukturänderungen am Zinkstab zu erklären. Querschnittsänderungen und dadurch bedingte Wärmeleitungen sind unwahrscheinlich. Auf alle Fälle wurde, um die großen Temperaturdifferenzen zwischen AC bzw. BD zu prüfen, noch die Thermospannung zwischen Zinkeinkristall und käuflichem Zinkdraht aufgenommen. Die Thermokraft beträgt nur $0{,}3 \cdot 10^{-6}$ Volt/° C, während die Tabelle auf S. 424 bei 207° C für BC Werte bis zu $+72$ cm zeigt, das sind $91{,}5 \cdot 10^{-6}$ Volt. Diese Spannung kann aber unmöglich durch Temperaturdifferenz zwischen A und C allein hervorgerufen werden, sondern muß noch andere Ursachen haben wie Struktur- oder Reinheitsunterschiede.

Nimmt man nun an, die Temperaturdifferenz der beiden Punkte A und B sei Null (beim Kristall $\varphi = 18°$), dann ist der Ausschlag zwischen AB bei der Ofenstellung R um 16,9 cm zu groß gemessen worden, d. h. er wäre in Wirklichkeit nicht 49,1 cm, sondern 32,2 cm. Entsprechend ist es bei der Ofenstellung L. Hier wäre der Ausschlag nicht 16,7 cm, sondern 33,6 cm. Die Differenz der beiden Größen 33,6 cm und 32,2 cm könnte dann dem Benedicks-Effekt zugerechnet werden. Da aber die Differenz einer Thermokraft von $4 \cdot 10^{-8}$ Volt entspricht und dieser Wert außerhalb der Meßgenauigkeit liegt, ist also das Vorhandensein eines Benedicks-Effektes bei Zinkeinkristall mit dieser Methode nicht nachweisbar.

Bei dem Zinkeinkristall $\varphi = 23°$ ist auffallend, daß alle Werte wesentlich kleiner sind

als bei Zinkeinkristall $\varphi = 18°$. Da die Orientierung bei beiden Einkristallen ungefähr die gleiche ist und ebenso beide Exemplare gut ausgebildet waren, ist zunächst kein physikalischer Grund zu ersehen, daß hier bei jeder Erwärmung die beiden Enden A B die Temperaturänderung im gleichen Sinne zeigen. Möglicherweise spricht hier eine Oberflächenänderung mit [siehe Terada, Tsutsui und Tamano (3)]. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Werten sind noch kleiner geworden, und dadurch ist ein eindeutiger Nachweis eines Benedicks-Effektes noch weniger möglich.

Ein polykristalliner, käuflicher Zinkdraht zeigt ähnliche Ergebnisse wie der Zinkeinkristall $\varphi = 23°$. Dagegen ergibt der gereckte Draht ähnliche Verhältnisse wie der Einkristall mit der Neigung 18°. Doch scheint dies ganz zufällig zu sein.

Beim Kadmiumeinkristall wird (bezogen auf die Mittelstellung des Ofens) bei unsymmetrischer Lage des Ofens in einem Falle gar keine Temperaturdifferenz zwischen A und B hervorgerufen, im anderen Falle wird sie groß. Der Benedicks-Effekt müßte entweder einmal vorhanden sein, das andere Mal durch eine zusätzliche Thermokraft, die z. B. von Oberflächenbeschaffenheit herrührt, gerade aufgehoben werden. Benedicks-Effekt und Thermokraft müßten also entgegengesetzt gleich sein, d. h. jeder hätte eine Größe von $5{,}7 \cdot 10^{-5}$ Volt. Die Zahl liegt in der möglichen Größenordnung, jedoch ein sicherer Nachweis des Benedicks-Effektes ist auch hier nicht erbracht.

Betrachtet man die Ergebnisse am ersten Wismutpolykristall bei der Ofentemperatur 163° C, so ist zunächst auffallend, daß die Galvanometerausschläge wesentlich größer sind als bei Zink. Dies kann damit zusammenhängen, daß bei den dickeren Wismutstäben zwischen A und B eine größere Temperaturdifferenz entsteht, die durch das geringere Wärmeleitvermögen des Wismuts bedingt sein kann. Daher auch in der symmetrischen Lage des Ofens eine Temperaturdifferenz von 7°, die sich bei unsymmetrischer Lage noch auf 25,5° bzw. 14,6° erhöht. In beiden unsymmetrischen Fällen hat sie das gleiche, dem symmetrischen Fall entgegengesetzte Vorzeichen. Außerdem sind solche gegossenen Stäbe nicht überall von gleichem Querschnitt, so daß die Wärmeabgabe nach verschiedenen Seiten verschieden groß sein kann. Dies könnte ebenfalls eine Ursache der Temperaturdifferenz zwischen A und B sein. Auffallenderweise zeigen die beiden Polykristalle jedoch entgegengesetzte Erscheinungen. Bei symmetrischer Stellung des Ofens zeigt das Galvanometer einen Ausschlag von $+32$ cm am Polykristall I: das entspricht einer Spannung von $22{,}1 \cdot 10^{-5}$ Volt zwischen A und B. Da im Falle Wismut bei positivem Vorzeichen der Strom von A über das Galvanometer nach B fließt, fließt er im Wismutstab von B nach A, d. h. die Lötstelle B ist kälter als A. Steht der Ofen bei R, dann müßte B wärmer werden, steht er bei L, dann sollte B kälter werden, auffallenderweise erscheint es aber wärmer. Dieser Widerspruch könnte durch einen auftretenden Benedicks-Effekt bedingt sein, der umgekehrtes Vorzeichen besitzt wie die Thermospannung, wenn nicht irgendwelche andere Gründe vorliegen.

Die Thermospannung gegen Konstantan an dem zweiten Wismutpolykristall zeigt für die verschiedenen Ofenstellungen zwar einheitliches Vorzeichen, aber auch wie bei dem ersten Polykristall starke Schwankungen der Meßwerte. Die Schwankungen sind jedoch geringer als bei dem Polykristall I.

An den drei gemessenen Wismuteinkristallen waren ähnliche Erscheinungen zu beobachten.

Die relativ große Spannung zwischen den beiden Punkten A und B sowie die Differenz der Meßwerte der beiden unsymmetrischen Lagen kann nicht als Ursache nur eine Temperaturdifferenz dieser beiden Punkte haben, sondern muß noch durch andere Umstände bedingt sein. Terada, Tsutsui und Tamano (3) fanden bei ihren Untersuchungen an langen Drähten eine periodische Schwankung der Spannung, sowohl bei unsymmetrischem wie bei symmetrischem Temperaturgefälle. Das heißt, wenn der Ofen über den Draht geführt wurde, zeigte das Galvanometer an jeder Stelle einen anderen Ausschlag, der periodisch von positiv nach negativ und umgekehrt wechselte.

Denkt man sich nun einmal die Länge der von mir gemessenen Poly- und Einkristalle als einen Teil eines solchen langen Drahtes und vergleicht die Schwankungen der Galvanometerausschläge und ihr Vorzeichen mit den Ergebnissen an den langen Drähten der japanischen Verfasser, so findet man eine gewisse Analogie der Erscheinungen. Da die drei Ofenstellungen L, M und R aber allein zu dieser Feststellung nicht genügend ausreichten, wurde noch eine Nachuntersuchung an den beiden Wismutpolykristallen, am Wismuteinkristall I und IV, am Zinkeinkristall 23° und auch noch an einem Kupferstab gemacht. Und zwar in folgender Weise: Der betreffende Stab wurde symmetrisch in die oben beschriebene Apparatur eingebaut und nun nicht wie vorher mit einem elektrischen Ofen an drei verschiedenen Punkten geheizt, sondern mit einem feinen Heißluftstrahl konstanter Temperatur an verschiedenen Stellen

angeblasen, und, nachdem die Endtemperatur sich eingestellt hatte, mit einem Galvanometer zwischen A und B die erreichte Spannung gemessen. Das Anblasen erfolgte an neun Stellen von 1 cm Abstand. Die Stelle 5 entspricht der Mitte des Stabes. Fig. 5 bzw. 6 gibt die Ergebnisse wieder. Daraus ist zu erkennen, daß tatsächlich entlang dem Metallstabe Schwankungen der Thermospannung auftreten, die ganz ähnlich denen am langen Draht sind.

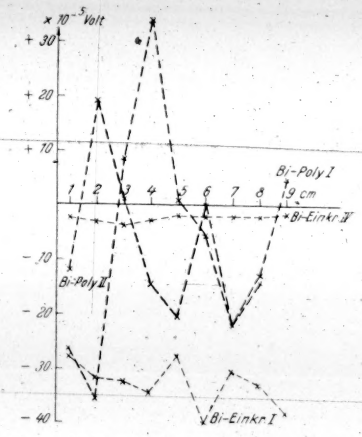


Fig. 5. Schwankung der Thermospannung beim Anblasen von Bi-Kristallstäben an verschiedenen Punkten mit Heißluft konstanter Temperatur.

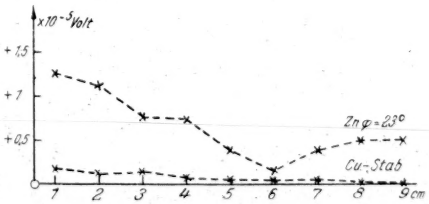


Fig. 6. Schwankung der Thermospannung beim Anblasen von Zn-Einkristall ($\varphi = 23°$) und Cu-Stab an verschiedenen Punkten mit Heißluft konstanter Temperatur.

Weiterhin ist zu erkennen, daß bei den Polykristallen außer der starken Schwankung der Spannung auch ein periodischer Wechsel des Vorzeichens auftritt, im Gegensatz zu den Einkristallen, bei denen das Vorzeichen nicht wechselt und die Spannungsschwankungen wesentlich geringer sind. Die ganze Erscheinung ist wohl auf Inhomogenität der Polykristallstruktur zurückzuführen, die bei dem grobkristallinen Wismut besonders ausgeprägt ist. Bei Kupfer und Zink ist infolgedessen die Abflachung der Schwankungen durch den feineren Kristallbau bedingt. Die Schwankungen sind bei diesen beiden Metallen so gering, daß sie in einem vergrößerten Maßstab als die übrigen gezeichnet werden mußten (Fig. 6). Dabei bleibt unentschieden, ob bei Kupfer auch Zeichenwechsel auftritt.

Daß die an den verschiedenen Stäben auftretenden Spannungen nicht durch Temperaturdifferenz zwischen den Punkten A und B allein bedingt sind, beweist schließlich ein Versuch, bei dem an den Stellen A und B (Fig. 2) ein Silber-Konstantan-Thermoelement angebracht wurde, und zwar so, daß bei A keine direkte Berührung der Lötstelle mit dem Metallstab entstand. Das wurde dadurch erreicht, daß das Thermoelement unter Zwischenschaltung eines sehr dünnen Paraffinpapieres auf den Stab aufgebunden wurde. Das paraffinierte Papier isolierte gegen den Stab, war andererseits so dünn, daß die Lötstelle wirklich die Temperatur an der betreffenden Stelle annahm. Dieses Silber-Konstantan-Thermoelement war nun mit dem Galvanometer, dessen Empfindlichkeit $1{,}27 \cdot 10^{-6}$ Volt/cm betrug, verbunden. Während der Stab nun an den neun verschiedenen Stellen mit Warmluft angeblasen wurde und die verschiedensten Spannungen zwischen A und B entstanden, zeigte das Silber-Konstantan-Element keinerlei Thermospannung. Also ein Beweis, daß die Temperatur bei A und B die gleiche war. Die auftretenden Spannungen können demnach nicht durch Temperaturdifferenz zwischen A und B entstanden sein, sondern müssen durch die kristalline Struktur bedingt sein.

E. Zusammenfassung

Es wird eine Anordnung beschrieben, mittels der an Einkristallstäben und Polykristallen der Benedicks-Effekt, Thermospannungen im einmetallischen Kreise bei unsymmetrischem Temperaturgefälle, nachgewiesen werden sollte. Der Effekt war nicht mit Sicherheit festzustellen.

Aus der Größe der Maxima der Thermospannung zwischen den Enden von stabförmigen Wismutpolykristallen und Einkristallen ist zu erkennen, daß ein Benedicks-Effekt, wenn er überhaupt an festen Metallen auftritt, vollkommen von den Struktur- und Gestaltschwankungen verdeckt werden kann und dann nicht nachweisbar ist. Auch an den anderen untersuchten Metallen Cd, Zn sowie an den Einkristallen dieser Metalle, die solche Schwankungen nicht zeigen, ließ sich kein Beweis für den Benedicks-Effekt finden. Infolge der

wechselnden Thermospannungen, bedingt durch Inhomogenitäten der Kristallstruktur, wird es überhaupt schwierig sein, den Benedicks-Effekt an festen Leitern nachzuweisen.

Die vorliegende Arbeit ist im Physikalischen Institut der Universität Gießen ausgeführt worden.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. Čermak für die Anregung zu dieser Arbeit sowie vor allem für die liebenswürdige Unterstützung und Beratung meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Literaturverzeichnis

1) Seebeck, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. 8, S. 27.
2) Benedicks, Ann. d. Phys. (4) **55** I, 127, 1918.
3) Terada, Tsutsui und Tamano, Sci. Paper. Inst. phys. chem. Res. Tokyo **7**, 201, 1927; Phys. Ber. **9**, 1076, 1928.
4) Boydston, Phys. Rev. **30**, 911, 1927; Handbuch der Experimentalphysik, Bd. XI, 2. Teil, S. 435.

Gießen, Physikalisches Institut der Ludwigs-Universität.

(Eingegangen 22. Juni 1942)

Vorlesungsverzeichnis für das Wintersemester 1942/43

Technische Hochschule Aachen. **Fucks:** Experimentalphysik II: Elektrizität, Optik, 3, für Bau- und Vermessungsingenieure, 2; Physikalisches Praktikum, 4 und 2; Anleitung zu selbständigen physikalischen Untersuchungen, tägl.; Physikalisches Seminar, nach Vereinbarung, *g*. — **N.N.:** Theoretische Physik II: Theorie der Elektrizität und Magnetismus, 3, Rechnerische Übungen, 1, Sondervorlesung, 2; Anleitung zu selbständigen wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Kirschbaum:** Photographie II, 1, Übungen, 2. — **Nacken:** Strahlenkunde, 1. —

Universität Basel. **Huber:** Experimentalphysik II, 6; Physikalisches Praktikum für Vorgerückte (mit Wehrli), tägl., für Anfänger (mit Miescher), 8; Physikalisches Kolloquium (mit Kuhn, Wehrli, Zickendraht, Miescher und Fierz), 14tägig, 2 *g*. — **Matthies:** Geometrische und physikalische Optik, 4, Übungen, 1; Theorie der radioaktiven Umwandlungen, 3, Übungen, 1. — **Zickendraht:** Hochfrequente Wechselströme II: Elektronenröhren, 2; Hochfrequenz-Praktikum II, 3; Anleitung zu selbständigen Arbeiten in angewandter Physik, insbesondere Schwingungslehre, für Vorgerückte, tägl.; Repetitorium der Elektrizitätslehre, 1. — **Wehrli:** Methoden zur Erforschung der Atome, 1; Seminar über neuere Probleme der Physik (mit Miescher und Fierz), 14tägig, 2 *g*. — **Zehnder:** Die tiefsten Grundlagen der Physik und Chemie, 1; Die Entstehung des Lebens in Kristallen, im Pflanzen- und Tierreich aus diesen tiefsten Grundlagen, 1. — **Bürki:** Photographisch-chemisches Praktikum, 3; Repetitorium der physikalischen Chemie, 1. — **Miescher:** Künstliche Radioaktivität, 1; Mathematisch-physikalische Übungen, 1; Anleitung zu selbständigen wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Fierz:** Mathematische Methoden der Physik, 2; Theoretisch-physikalisches Proseminar, 1. —

Universität Berlin. **Gerthsen:** Experimentalphysik für Naturwissenschaftler: Mechanik, Akustik, Wärme, 5, für Mediziner, 3; Korpuskularstrahlen, 1½ *g*; Besprechung neuerer physikalischer Arbeiten (mit Kneser und Meixner), 2 *g*; Physikalisches Anfängerpraktikum, 7; Anleitung zu selbständigen Arbeiten (mit Kneser), tägl. — **Kneser:** Experimentalphysik für Fortgeschrittene, 3; Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene, 8. — **Landt:** Experimentalphysik II: Elektrizität und Optik, für Mediziner, 3; Physikalisches Praktikum für Mediziner, 2; Selbständige physikalische Arbeiten, tägl. — **Kohler:** Wärmestrahlung und Theorie der Materie, 4, Übungen, 1; Moderne Probleme der kinetischen Theorie der Gase, 2. — **Flügge:** Die mathematischen Hilfsmittel des Naturwissenschaftlers, 2; Theoretische Physik III: Optik, mit Übungen, 4. — **Henning:** Spezielle Fragen der Wärmelehre, 1 *g*. — **v. Weizsäcker:** Einführung in die Theorie des Atomkerns, 1. — **Gehrcke:** Ausgewählte Gebiete der Optik, 1. — **Kiebitz:** Elektrodynamische Grundlagen der drahtlosen Telegraphie, 1 *g*. — **Kolhörster:** Höhenstrahlung I, 1; Radioaktivität in Geo- und Kosmophysik, 1; Besprechungen von Arbeiten über Höhenstrahlen und Geophysik (mit Philipp und Flügge), 2 *g*; Arbeiten über Höhenstrahlen, tägl. — **Schüfer:** Einzelne Kapitel aus der Physik der Moleküle, 2; Spektroskopisches Praktikum, 4; Atomphysikalische Forschungsarbeiten, tägl. — **v. Auwers:** Magnetochemie, 1; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, tägl. — **Justi:** Flugphysik für Lehramtskandidaten, 1; Metallphysikalische Forschungsarbeiten, tägl. außer Sonnabend. — **Philipp:** Einführung in die Kernphysik, 2; Anleitung zu selbständigen Arbeiten in der Kernphysik, tägl. — **Skaupy:** Die physikalischen Grundlagen des Tonfilms, 1. — **Menzer:** Elektronenbeugung an Kristallen, 1; Anleitung zu kristallphysikalischen Arbeiten, tägl. — **Hinderer:** Elektronenoptik und Anwendungen, 1. — **Schreiber:** Wissenschaftliche Photographie, 1. — **Schulze:** Farbenlehre, 1; Messung der Strahlung, 1. — **Schumann:** Kolloquium (Sprengstoffphysik und Ballistik), 2 *g*; Physikalisches Praktikum, 2; Sprengstoffphysikalische Übungen, 1½; Wehrphysikalische Forschungsarbeiten, tägl. — **Wirtz:** Seminar über Molekülstruktur, 2 *g*. — **v. Laue:** Mathematisch-physikalisches Seminar (mit Dinghas), 2; Physikalisches Kolloquium, 2 *g*. — **Schuster:** Geschichte der Naturwissenschaften im 18. Jahrhundert, 2. — **Friedrich:** Anleitung zu selbständigen Arbeiten auf dem Gebiete der Strahlenforschung (mit Schreiber), tägl. außer Sonnabend. — **Mattauch:** Anleitung zu selbständigen Arbeiten in der Kernphysik, tägl. — **Brandt:** Physikalische Experimentierübungen mit schulgerechten Hilfsmitteln (mit Moeller und Schütt), 2 *g*. — **Defant:** Grundlagen der Nautik, 2; Arbeiten für Fortgeschrittene, tägl.; Einführung

in die Ozeanographie, 2. — **Fanselau:** Schwere und Seismik, 1; Praktische Übungen und Forschungsaufgaben aus dem Gebiet des Erdmagnetismus, tägl. — **Kähler:** Wolken und Gewitter, 1; Übungen für Fortgeschrittene, tägl.; Übungen aus dem Gebiet der Meteorologie, atmosphärischen Elektrizität und Strahlung, 2. — **Kölzer:** Geschichte des Wetterdienstes, 1. — **Möller:** Einführung in die kontinentale Hydrographie, 2; Hydrographische Übungen, 5 g. — **Rössiger:** Einführung in die angewandte Geophysik, 1; Anleitung zu experimentellen geophysikalischen Forschungsarbeiten, tägl. — **Bartels:** Anleitung zu selbständigen geophysikalischen Arbeiten, tägl.; Besprechung geophysikalischer Veröffentlichungen, mit Übungen (mit Rössiger und Fanselau), 2 g; Analyse geophysikalischer und meteorologischer Beobachtungen I, mit Übungen, 3. — **Ertel:** Anleitung zu theoretisch-meteorologischen Arbeiten, 1 g; Theoretische Meteorologie II, 2, Übungen, 2. — **Knoch:** Anleitung zu meteorologisch-klimatologischen Arbeiten, nach Vereinbarung g. — **Robitzsch:** Leitung eigener Arbeiten, tägl. außer Sonnabend g; Spezielle Aerologie II, 2. — **Zistler:** Meteorologisches und geophysikalisches Kolloquium (mit Defant, Bartels und Ertel), 2 g; Allgemeine Meteorologie II, 4, Übungen, 2; Synoptische Meteorologie I, 4, Übungen, 2. —

Universität Bern. **Greinacher:** Experimentalphysik: Wärme, Elektrizität, Magnetismus, 5, Ergänzungen, 1; Repetitorium der Physik, 1; Physikalisches Kolloquium (mit Mercier), nach Vereinbarung; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 4, für Vorgerücktere, 3 halbe Tage; Physikalisches Vollpraktikum, tägl. — **Mercier:** Elektrodynamik, 4, Übungen, nach Vereinbarung; Hydro- und Aerodynamik unter besonderer Berücksichtigung des Fluges, 1; Seminar für theoretische Physik, nach Vereinbarung. — **Koestler:** Graphische Methoden der auf die Naturwissenschaften angewandten Mathematik: Die logarithmische Skala (Rechenschieber, Logarithmenpapier), die allgemeine Funktionsskala (Nomographie), graphische Differentiation und Integration, 1; Theorie der mechanischen Schwingungen, 1; Wechselstromsysteme: Einphasen-, Zweiphasen- und Dreiphasenstrom, 1; Elektrische Schwingungen, ausgewählte Kapitel, 1. — **König:** Verstärkertechnik, mit Demonstrationen 2. — **Banderet:** Fluoreszenz und Phosphoreszenz flüssiger und fester Körper, 2. —

Technische Hochschule Braunschweig. **Cario:** Physikalisches Praktikum I, 4 oder 8, II, 8, für Bauingenieure, 2, für Geodäten, 1; Physikalisches Seminar (mit Stille), 1; Physikalisches Kolloquium (mit Cordes, Diesselhorst, Lübcke und Stille), 14tägig 2 g; Naturwissenschaftliches Kolloquium (mit Friese und Jaretzky), 2 g; Selbständige Arbeiten auf dem Gebiete der Physik, tägl.; Experimentalphysik II: Mechanik, Wärme, Akustik und Molekularphysik, 3; Höhere Experimentalphysik IV, 2. — **Diesselhorst:** Anwendungen der Elektrizitätstheorie, 2. — **Bergwitz:** Radioaktivität II: Anwendungen, 1, Übungen, 2; Röntgenstrahlen: Anwendung, 1. — **Lübcke:** Physikalisch-technische Arbeiten im Laboratorium, tägl.; Technische Elektronik I, 1, Übungen, 1; Bauakustik für Architekten, 14tägig, 1. — **Stille:** Theoretische Physik II: Optik, 3, Übungen, 1; Elektronen und Ionen, 1, Übungen, 1. — **Fesefeldt:** Ausgewählte Kapitel aus der angewandten Optik, 14tägig, 1. — **Hübner:** Spektroskopische Messungen und ihre Anwendungen, 1. —

Universität Breslau. **Schaefer:** Experimentalphysik II: Elektrizität, Optik, 4; Theoretische Elektrodynamik und Optik, 4; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 3, für Mediziner, 14tägig, 4, für Fortgeschrittene (mit Steubing), tägl. — **Steubing:** Ausgewählte Kapitel der physikalischen Meßtechnik, 1; Apparate und Methoden der Spektroskopie, 1; Handfertigkeitspraktikum, 3; Übungen zur Schulphysik II (mit Kliefoth), 1. — **Fues:** Theoretische Physik II: Quantentheorie, 4, Übungen, 2; Seminar über neuere Fragen der theoretischen Physik, 2. — **Jüttner:** Vektoranalysis und ihre Anwendung in der Elektrizitätstheorie, 2. — **Kliefoth:** Schulphysik II: Ausgewählte Abschnitte aus Elektrizität, Optik, 2; Elektrizitätsleitung in festen, flüssigen und gasförmigen Stoffen, mit Experimenten, 1. —

Technische Hochschule Brünn. **Lohr:** Experimentalphysik II, 3; Physikalisches Praktikum, 8; Röntgenpraktikum für Fortgeschrittene, 3; Sondervorlesung aus Physik, 1. — **Obrist:** Kolloidphysik, 1, Übungen, 1. — **Ondra:** Praktische Photographie, 1. —

Bergakademie Clausthal. **Valentiner:** Experimentalphysik II, 3; Physikalisches Praktikum, 2; Metallphysik, 2, Übungen, 2. — **Jung:** Geophysik II, 2; Geophysikalisches Praktikum, 3. —

Technische Hochschule Darmstadt. **Rau:** Experimentalphysik unter besonderer Berücksichtigung der technischen Anwendungen: Elektrostatik, Elektromagnetismus, Strahlungserscheinungen, Atomphysik, 4; Physikalisches Praktikum, 6, für Fortgeschrittene, 12; Ausgewählte Kapitel aus der Physik, 1; Physikalisches Seminar, 1 g; Selbständige Arbeiten aus dem Gebiete der Physik, tägl.; Werkstattkurs, 3; Physikalisches Kolloquium (mit Scherzer und Vieweg), 1 g. — **Scherzer:** Theorie der Wärme, 3, Übungen, 2; Ausgewählte Fragen der Quantentheorie, 1; Anleitung zu selbständigen theoretisch-physikalischen Arbeiten, nach Vereinbarung; Theoretisch-physikalisches Kolloquium (mit Finkelnburg und Fischer), 1 g. — **Vieweg:** Technische Physik mit physikalischer Meßkunde: Ausgewählte Abschnitte aus Wärmelehre (Wärmeleitung, Thermometrie) und Optik (Lichttechnik, Photometrie), 3; Kunststoffe, physikalisch-technischer Überblick, 1; Übungen in technischer Physik, 6; Arbeiten in technischer Physik für Fortgeschrittene, 12; Selbständige Arbeiten in technischer Physik, nach Vereinbarung; Seminar über Fragen der technischen Physik, 1 g. — **Finkelnburg:** Physik für Bauingenieure: Elektrizität und Magnetismus, 2. — **Gebauer:** Atomphysik III: Kernphysik, 2. — **Fischer:** Einführung in die theoretische Physik, 2, Übungen, 2. — **N. N.:** Physikalischer Apparatebau, 1, Übungen, 1. — **Stintzing:** Röntgentechnik: Grundlagen, Apparate, Röhren, Durchstrahlungsverfahren, 2, Übungen, 1; Röntgenpraktikum I, 3, II, 6; Selbständige Arbeiten auf dem Röntgengebiet; Seminar für Struktur und Röntgenfragen (mit Neuhaus), 1 g; Wissenschaftliche Grundlagen und technische Anwendungen der Röntgenphotographie, 1; Röntgenphotographisches Praktikum, 3. — **Mügge:** Strahlung I und II, 1; Allgemeine Flugmeteorologie, 2, Übungen, 1; Dynamik der Atmosphäre, 2, Übungen, 1; Meteorologisches Praktikum, 3; Einführung in die Geophysik, 2. — **Georgii:** Spezielle Flugmeteorologie, 2. —

Technische Hochschule Dresden. **Stuart:** Experimentalphysik II: Elektrizität, Optik, 4; Physik der hohen Drucke, 1; Physikalisches Praktikum I, 6 und 3, II, 9; Selbständige Arbeiten im Physikalischen Institut, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Falkenhagen und Wiedmann) 14tägig, 2 g. — **Falkenhagen:** Theoretische Physik Wärme, 3, Übungen, 1; Größere physikalische Arbeiten, tägl. — **Wiedmann:** Spektrum und Atombau, 1; Röntgenographische und spektroskopische Übungen, 3, Übungen, 3 und 6; Grobstruktur- und Werkstoffprüfung, 3; Selbständige Arbeiten im Röntgenlaboratorium, tägl. — **Schulze:** Ergänzung zur Experimentalphysik: Ergebnisse der modernen Physik, 1; Ausgewählte Kapitel aus der Schwingungslehre und Akustik, 2; Physikalisches Seminar, 14tägig, 2 g; Seminar über Grenzfragen der Chemie und Physik (mit Fehér), 1 g. — **Frieser:** Grundlagen der Photographie, 2; Reproduktionstechnik, 1, Übungen, 2; Photographisches Praktikum I, für Anfänger, 4, II, für Fortgeschrittene, 4; Kinematographisches Praktikum (mit Joachim), 2 g; Selbständige Arbeiten im Photographischen Institut, 2, 4, 8, halb- und ganztägig; Kolloquium über neuere Arbeiten auf dem Gebiete der Photographie, 1 g. — **Klughardt:** Einführung in die praktische Optik I: Abbildungslehre, Strahlenbegrenzung, Abbildungsfehler, photometrische Grundlagen der Optik, Lichtbeugung, Linsenfertigung, 2 g. — **Joachim:** Der Film in Wissenschaft und Technik, 1 g. — **Goldschmidt:** Allgemeine Meteorologie, 2. —

Universität Erlangen. **Hilsch:** Experimentalphysik II: Elektrizitätslehre, Optik, 3, Ergänzung 1; Physikalische Übungen, für Mediziner, 2, für Anfänger, 4, für Fortgeschrittene, 8; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl.; Kolloquium über neuere physikalische und physikalisch-chemische Arbeiten (mit Lange und Rump), 1 g. — **Haupt:** Theoretische Physik I: Mechanik, 4. — **Rump:** Physik der Röntgenstrahlen, für Mediziner, 1. —

Universität Frankfurt a. M. **Czerny:** Experimentalphysik: Mechanik, Wärme, Akustik, 3, Ergänzungen, 2; Physikalisches Kolloquium (mit Madelung), 14tägig, 2; Physikalisches Praktikum 6, 2 und 4, für Fortgeschrittene, 8; Selbständige wissenschaftliche Arbeiten, tägl. — **Madelung:** Theoretische Physik I, 4, Übungen, nach Vereinbarung; Selbständige wissenschaftliche Arbeiten, ganztägig. — **Kofink:** Elektronentheorie, 1; Physikalisches Praktikum für Pharmazeuten, 2. — **Danzer:** Höhere Experimentalphysik, 3. — **Seddig:** Physik der Nachrichtenmittel, 2; Praktikum der angewandten Physik, 3; Kleines elektrotechnisches Praktikum (mit O. Schäfer), 3 und 6; Großes elektrotechnisches Praktikum (mit O. Schäfer), nach Vereinbarung; Selbständige wissenschaftliche Arbeiten (mit O. Schäfer), tägl.; Kolloquium über angewandte Physik (mit O. Schäfer), 14tägig, nach Vereinbarung. — **O. Schäfer:** Wechselstromtechnik II, 3; Elektroakustik unter besonderer Berücksichtigung der Ultraschalltechnik, 1. — **Schulz:** Geometrische Optik, 1; Photometrie und Beleuchtungstechnik, 1. — **Rajewsky:** Medizinische Strahlenkunde (mit Holfelder), 2; Biophysikalisches Kolloquium (mit H. Schaefer), 2, Seminar: Biophysikalische Anwendungen der künstlichen Radioaktivität (mit H. Schaefer), 14tägig, 2; Seminar über die Radiumbalneologie (mit Krebs), 14tägig, 2. — **H. Schaefer:** Höchstspannungsanlagen in Physik und Technik, 1. — **Krebs:** Klimakammern, ihr Bau und ihre Verwendung, 1. — **Linke:** Allgemeine Meteorologie, 2; Dämmerungserscheinungen, 1; Meteorologisch-geophysikalisches Kolloquium (mit Mügge, Schneider-Carius, Möller und Düll), 14tägig, 2; Leitung wissenschaftlicher Arbeiten, halbtägig; Meteorologisch-geophysikalische Übungen, 2. — **Mügge:** Schwere und Isostasie, 1. — **Schneider-Carius:** Flugmeteorologie, 1. — **Möller:** Ausgewählte Kapitel aus der theoretischen Meteorologie, 1; Einführung in die Ozeanographie, 1. — **Düll:** Die geophysikalische Bedeutung der Ionosphäre, 1. —

Bergakademie Freiberg. **Aeckerlein:** Physik, 4; Physikalische Übungen, 3; Ergänzungen zur Experimentalphysik, 2. — **Meisser:** Angewandte Geophysik II, 1, Übungen, 2; Geographische Meßübungen, nach Vereinbarung, g; Einführung in die Verfahren und Ergebnisse der Erdbebenforschung, 14tägig, 1, Übungen, 1. —

Universität Freiburg i. Br. **Steinke:** Experimentalphysik II: Elektrizität und Optik, 4; Physikalisches Praktikum für Naturwissenschaftler, für Anfänger, 6, für Fortgeschrittene, 6, für Mediziner II: Elektrizität und Optik, 2; Handfertigkeitsübungen, 4; Anleitung zum selbständigen Arbeiten, tägl. g; Physikalisches Kolloquium (mit Mecke), 14tägig, 1. — **Mecke:** Theoretische Physik, 4, Übungen und Seminar, 2 g; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, tägl. g. — **N. N.:** Einführung in die Wetter- und Klimakunde, 1; Forstmeteorologische Übungen, 1. —

Universität Freiburg (Schweiz). **Dessauer:** Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärmelehre, 5, Ergänzungen, 1; Repetitorium der Physik, 1; Einführung in die neuere Physik, 1; Kolloquium für Physik, nach Vereinbarung; Physikalisches Praktikum, 3 und 4; Anfängerpraktikum, 12; Physikalisches Praktikum und Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Brasey:** Schwingungserscheinungen, 2, Physikalische Fragen, für Anfänger, 2. — **Pfluger:** Einführung in die theoretische Physik I: Mechanik, 4. —

Universität Gießen. **Hanle:** Experimentalphysik I: Mechanik, Wärme, Akustik, 4; Physikalisches Praktikum (mit Cermak), 6, 3 und 2; Anleitung zu selbständigen Arbeiten (mit Cermak), tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Cermak und Bechert), 14tägig, 1½ g. — **Cermak:** Experimentalphysik für Fortgeschrittene: Ausgewählte Kapitel, 2; Handfertigkeitspraktikum, 2; Physikalische Grundlagen der Meteorologie, 1. — **Bechert:** Wellenmechanik: Moderne Atomtheorie, 4. —

Universität Göttingen. **Pohl:** Elektrizitätslehre und Optik III, für Mediziner, 3; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Becker, Kopfermann und Zahn), 2 g. — **Mollwo:** Elektrizitätslehre und Optik IV, 2. — **Kopfermann:** Einführung in die Kernphysik, 2; Physikalisches Proseminar (mit Hellwege), 2 g; Physikalisches Praktikum, 6, für Mediziner, 2; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, tägl. — **Hellwege:** Molekül- und Kristallphysik, 2; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, tägl. — **Mannkopff:** Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl.; Praktikum der quantitativen Spektralanalyse, 1 Woche. — **Becker:** Wärmelehre und kinetische Theorie der Materie, mit Übungen, 4;

Seminar zur theoretischen Physik (mit Döring), 2 g. — **Döring:** Elektronentheorie der Metalle, 2. — **Zahn:** Elektrophysikalisches Praktikum, 3; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl.; Seminar über angewandte Elektrizität, 1 g. — **Prandtl:** Hydrodynamik und Aerodynamik, 4; Besprechung von Fragen der angewandten Mechanik einschließlich Strömungslehre (mit Betz, Schuler und Görtler), 2 g; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten auf dem Gebiet der Strömungslehre, tägl. — **Schuler:** Mechanik, 4, Übungen, 2; Mechanik-Praktikum, 4; Seminar über Fragen der angewandten Mechanik, 2 g; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Betz:** Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Oswatitsch:** Gasdynamik, 2. — **Angenheister:** Meteorologie I, 2; Geophysik, 2; Geophysikalisches und meteorologisches Praktikum, 3; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **ten Bruggencate:** Ergebnisse und Probleme der Astrophysik, 1 g; Seminar über die Verteilung der Sterne im Raum, 2; Astronomisches Kolloquium, 2 g; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. —

Universität Graz. **Rumpf:** Einführung in die Experimentalphysik II: Magnetismus, Elektrizität, Radioaktivität, 3, Ergänzungen, 2; Physikalisches Praktikum I, 4; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten (mit Matossi), 20; Besprechung physikalischer Fragen (mit Matossi, Wessel, Székely und Borgnis), 1. — **Matossi:** Einführung in die Molekülphysik, 2; Theoretische Physik, 3; Physikalisches Praktikum II, 9. — **Borgnis:** Mechanik, mit besonderer Berücksichtigung technischer Probleme, 3; Rechnerische Behandlung einfacher elektrischer Stromkreise, 1. — **Székely:** Physikalisches Rechnen, 1, Erläuterungen, 1. — **Letzmann:** Synoptische Analyse der Witterung, 2; Aerologie, 1; Anleitung zur Ausführung selbständiger wissenschaftlicher Arbeiten, 4. — **Schwinner:** Ausgewählte Kapitel aus der Physik der Erde, 2; Besprechung neuerer geophysikalischer Literatur, 1. —

Universität Halle. **Kast:** Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme, 3, Ergänzung, 2; Flüssige Kristalle, 1 g; Physikalisches Praktikum für Mediziner, 2; Physikalische Übungen für Naturwissenschaftler, 6, für Fortgeschrittene, 6; Seminar für Experimentalphysik, 2; Anleitung zu selbständigen physikalischen Arbeiten (mit Pose und Faessler), tägl.; Physikalisches Kolloquium, 14tägig, 2 g. — **Smekal:** Theoretische Physik: Mechanik, 4; Kohäsion der Festkörper, 1, Seminar; Anleitung zu selbständigen physikalischen Arbeiten, tägl.; Kolloquium über Werkstoffphysik, g. — **Pose:** Höhere Experimentalphysik, physikalische Optik, 3. — **Faessler:** Ausgewählte Kapitel der Kernphysik, 2. —

Universität Hamburg. **Koch:** Experimentalphysik: Mechanik, Akustik, Optik, 3; Physikalisches Praktikum (mit Goos, Meyer und Müller), 4 und 2; Anleitung zu wissenschaftlichen Untersuchungen (mit Tams, Goos und Meyer), tägl. — **Meyer:** Ergänzungen zur Experimentalphysik: Mechanik, Akustik, Optik, 1; Physikalisches Proseminar (mit Knauer), 2. — **Goos:** Photometrie, 1; Physikalisches Kolloquium (mit Harteck, Heckmann, Jensen, Knauer, Lenz, Meyer und Möller), 2. — **Lenz:** Ausgewählte Probleme der Hydrodynamik, 1; Elektrodynamik, mit Übungen, 4. — **Jensen:** Bausteine der Materie: Elektron, Positron, Proton, Neutron, Kerne, Mesotron, Strahlungsquanten, Neutrino, 2. — **Müller:** Anleitung zur Ausführung von physikalischen Schulversuchen, 2. — **Harteck:** Besprechungen neuerer kernphysikalischer Arbeiten (mit Jensen, Knauer und Groth), 2. — **Möller:** Physikalisch-technisches Kolloquium (mit Hagen), 2; Elektrotechnisches Praktikum (mit Döhler), 10; Drahtlose Telegraphie, mit Versuchen, 2; Anleitung zu den Arbeiten Fortgeschrittener (mit Hagen und Döhler), tägl. — **Hagen:** Physikalische Methoden der Werkstoffuntersuchungen, 1. — **Sewig:** Einführung in die elektrische Meßtechnik, 1. — **v. d. Steinen:** Technische Hydrodynamik, mit Versuchen im Schiffbaulaboratorium, 2. — **Raethjen:** Geophysikalisches Kolloquium (mit Schulz, Kleinschmidt, Tams, Kuhlbrodt, Errulat und Seilkopf), 14tägig, $1^1/_2$. Dynamische Meteorologie, mit Übungen, 3. —

Technische Hochschule Hannover. **Hase:** Experimentalphysik, 3. — **N. N.:** Physikalisches Praktikum, 4; Arbeiten im Physikalischen Institut für Fortgeschrittene, tägl. — **Hinzpeter:** Physik für Tierärzte, mit Experimenten, 2. — **Jensen:** Theoretische Optik, 3, Übungen, 1; Theoretisch-physikalisches Seminar, 2. — **Breyer:** Ausgewählte Kapitel der Geophysik, 2; Geophysikalisches Kolloquium, 14tägig, nach Vereinbarung. —

Universität Innsbruck. **Lerch:** Physik II, 3, I, 2; Physikalisches Praktikum (mit Tagger), 6, für Mediziner (mit Steinmaurer), 2; Wissenschaftliche Arbeiten für Vorgeschrittene (mit Steinmaurer), 10. — **March:** Theorie der Elektrizität, 5; Mathematische Einführung in die theoretische Physik, 1; Seminarübungen, 2. — **Sonvico:** Wechselstrom und Hochfrequenztechnik, 2 g. — **Steinmaurer:** Optik, 3. — **Oberguggenberger:** Einführung in die sphärische Astronomie, 5; Beobachtungsübungen, 6. —

Universität Jena. **Kulenkampff:** Experimentalphysik II: Elektrizitätslehre, Optik, Atomphysik, 4 für Mediziner, 3; Physikalisches Praktikum für Mathematiker und Physiker (mit Wisshak), 6, für Chemiker und Pharmazeuten (mit Wisshak), 3, für Mediziner (mit Raether und Wisshak), 2; Leitung selbständiger physikalischer Arbeiten (mit Hettner und Raether), tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Kühl, Hettner, Goubau und Joos), 2. — **Hettner:** Theoretische Optik, mit Übungen, 4; Theorie der Elektrizität II, 2; Theoretisch-physikalisches Seminar für Fortgeschrittene, 1 g; Anleitung zu selbständigen theoretisch-physikalischen Arbeiten, tägl. — **Wisshak:** Experimentalphysik III: Elektrizitätslehre, für Fortgeschrittene, 2. — **Raether:** Schwingungen und ihre Erzeugung in den verschiedenen Gebieten der Physik, 2; Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene, 10. — **Joos:** Elektronenoptik, 1. — **Siedentopf:** Himmelsmechanik, 2; Einführung in Wahrscheinlichkeitsrechnung und Fehlertheorie, 2; Physik der Erdatmosphäre, 2; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, tägl. — **Goubau:** Hochfrequenztechnik, 3; Technisch-physikalisches Praktikum, 3, Einführung, 1 g; Technisch-physikalisches Seminar, 1 g; Anleitung zu selbständigen wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Kühl:** Geometrische Optik, 4; Praktikum der optischen Untersuchungsmethoden, 4; Mikroskopisches Praktikum, 2; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, tägl.; Optisches Kolloquium, 14tägig, 2 g. — **Rzymkowski:** Einführung in die wissenschaftliche Photographie, 1; Photographisches Praktikum II, 3. — **Sieberg:**

Geologische Erdbebenkunde II, 1 *g*; Erdbebenkundliches Praktikum, nach Vereinbarung *g*; Erdbebenkundliches Kolloquium, nach Vereinbarung, *g*; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, *g*. — **Müller:** Geophysik im Dienste des Krieges, 1 *g*; Einführung in die Instrumentenkunde der angewandten Geophysik (mit Martin), 2; Allgemeine geophysikalische Untersuchungsmethoden (mit Martin), 2 *g*. — **Martin:** Angewandte Geophysik I, 1 *g*; Anleitung zu selbständigen geophysikalischen Arbeiten, tägl. *g*. —

Technische Hochschule Karlsruhe. **Bühl:** Experimentalphysik B: Optik, Elektrizitätslehre, 4; Kleines physikalisches Praktikum für Physiker und Chemiker, 6, Physikalisches Praktikum für Physiker, 8, Oberstufe, halbtägig, für Maschinening enieure, 3, für Elektroingenieure, 3; Anleitung zu selbständigen Arbeiten im Physikalischen Institut, nach Vereinbarung; Physikalisches Kolloquium (mit Wolf), 14tägig, 1 *g*. — **Wolf:** Theoretische Physik C: Wärme und statistische Physik, 4; Atomistik elektrischer Erscheinungen, 1, Übungen, 2 *g*; Physikalisches Praktikum: Oberstufe, halbtägig; Anleitung zu selbständigen physikalischen Arbeiten, nach Vereinbarung; Physikalisches Seminar, 1. —

Universität Köln. **Kirchner:** Experimentaloptik: Akustik, Wärme, Optik, 4, für Mediziner, 3; Physikalisches Praktikum, 7, für Mediziner, 14tägig, 2, für Fortgeschrittene (mit Försterling und Malsch), 7; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl.; Physikalisches Seminar, 2 *g*; Physikalisches Kolloquium (mit Försterling und Malsch), 2 *g*. — **Försterling:** Optik, 4; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Malsch:** Hochvakuum und Gasentladungen, 2; Elektrotechnisches Praktikum, 7; Anleitung zu selbständigen wissenschaftlichen Arbeiten, tägl.; Technisch-physikalisches Seminar, 1 *g*; Musikalische Akustik, 1, Übungen, 2. — **Lange:** Metallphysik, 14tägig, 1. — **Berg:** Allgemeine Meteorologie, 2; Einführung in die Geophysik, 1; Meteorologische Übungen, 3; Bioklimatologie, auch für Biologen, 1. —

Universität Leipzig. **Hoffmann:** Experimentalphysik II: Elektrizität, Magnetismus, Licht, 5, für Mediziner, 3; Physikalisches Praktikum, 3, 6 oder 9, für Veterinärmediziner, Zahnärzte und Pharmazeuten, 3, für Mediziner, 2, für Vorgeschrittene, 9; Selbständige physikalische Arbeiten, nach Vereinbarung; Seminar über die Arbeiten des Instituts, nach Vereinbarung *g*; Physikalisches Kolloquium, 1½ *g*. — **Hund:** Theoretische Physik III: Elektrik, 4, Übungen, 1; Das Wellenbild der Materie, 2 *g*; Seminar über die Struktur der Materie, 2 *g*; Selbständige theoretisch-physikalische Arbeiten, nach Vereinbarung. — **Schiller:** Einführung in die technische Mechanik und Ballistik, 2; Strömungs- und wärmetechnisches Praktikum für Vorgeschrittene, 3, 6 oder 9; Selbständige Arbeiten aus der technischen Strömungs- und Wärmelehre, nach Vereinbarung; Besprechung neuerer Arbeiten aus Strömungs- und Wärmelehre, nach Vereinbarung. **Karolus:** Gleichstrom: Elektrik I, 2, Übungen, 3; Praktikum für Vorgeschrittene, 9; Selbständige Arbeiten aus der Elektrizitätslehre, nach Vereinbarung; Besprechung neuerer Arbeiten, nach Vereinbarung *g*. — **Döpel:** Spektroskopie und Atombau, einschließlich quantitativer Spektralanalyse, 2; Praktikum für Vorgeschrittene, 9; Selbständige Arbeiten aus der Strahlungsphysik, nach Vereinbarung. — **Möbius:** Höhenstrahlung, 1. — **Müller:** Experimentelle Optik, Ergänzung zur Experimentalphysik II, 1. — **Magnus:** Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften, 4. — **Weickmann:** Meteorologie II, 4; Synoptische Meteorologie I, 4; Thermodynamik der Atmosphäre I, 2, Übungen, 1; Geophysikalisches Praktikum, 4; Arbeiten im Geophysikalischen Institut und im Observatorium am Collmberg, tägl.; Geophysikalisches Kolloquium, 2 *g*. — **Mildner:** Spezielle Aerologie II, 3. — **Penndorf:** Meteorologische Optik und Luftelastizität, 2. —

Universität Marburg. **Grüneisen:** Experimentalphysik I: Mechanik, Wärme, für Naturwissenschaftler und Pharmazeuten, 4, für Mediziner und Zahnmediziner, 3, Physikalisches Kolloquium, 2; Physikalisches Praktikum für Anfänger (mit Vogt), 3 und 6, für Mediziner (mit Hückel und Vogt), 2, für Fortgeschrittene (mit Vogt), 8, für Geübte: Leitung wissenschaftlicher Arbeiten (mit Vogt), tägl. — **Hückel:** Mechanik I, 5, Übungen, 1; Seminar über Atomphysik, 1½ *g*. —

Universität München. **Gerlach:** Experimentalphysik: Mechanik, Akustik, Wärme, 4, für Mediziner, 3; Physikalische Übungen für Anfänger A, 4, B, 4, Ergänzungskurs C, 4, für Pharmazeuten (mit Kappler), 4; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten (mit Rüchardt), tägl.; Übungen für Fortgeschrittene (mit Rüchardt), tägl.; Physikalisches Seminar (mit Rüchardt), 2; Demonstrationspraktikum für Mediziner, 2. — **Müller:** Theorie der Elastizität und Plastizität, 4, Übungen, 2; Mechanik des Fluges, 2; Theoretisch-physikalisches Seminar, 14tägig, nach Vereinbarung *g*. — **Rüchardt:** Höhere Experimentalphysik, mit Versuchen: Strömungslehre, 2. — **Auer:** Angewandte Physik: Hochfrequenz, 1. — **Kappler:** Die experimentellen Grundlagen der Wellenmechanik, 2. — **Rollwagen:** Physik der Gasentladungen, 1. **Schmauß:** Meteorologie I, 4, Ergänzungen, 1; Besprechungen für Fortgeschrittene, 14tägig, 2. — **Dingler:** Naturphilosophie der Gegenwart, 2; Einführung in die Logik der Naturwissenschaftler und Mathematiker, 2. —

Universität Münster. **Senftleben:** Experimentalphysik: Mechanik, Akustik, Wärme, 5, für Mediziner, 3; Spezielle Kapitel aus der höheren Experimentalphysik, 1½; Physik in Biologie und Medizin I (mit v. Calker), 1; Physikalisches Praktikum, 3 oder 6, für Mediziner, 2, ganz- oder halbtägig; Anleitung zu selbständigen wissenschaftlichen Untersuchungen, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Kratzer), 2 *g*. — **Kratzer:** Optik, mit Übungen, 6; Theoretisch-physikalisches Seminar, 2 *g*. —

Universität Posen. **Glaser:** Angewandte Physik: Magnetismus und Elektrizitätslehre, 2, Übungen, 3; Theoretische Physik: Theorie der Elektrizität und des Magnetismus, 2, Übungen, 2 *g*; Anleitung zur Durchführung selbständiger Arbeiten auf dem Gebiet der angewandten Physik und höheren Experimentalphysik, tägl.; Physikalische Besprechungen (mit Mayer), 2. — **Mayer:** Experimentalphysik II: Elektrizität, Magnetismus und Licht, 4; Elektronenaustritt aus Metallen: Lichtelektrischer und glühelektrischer Effekt, Sekundär- und Feldmission, 1; Physikalische Übungen für Naturwissenschaftler, 6, für Mediziner, Pharmazeuten und Landwirte, 3; Anleitung zu selbständigen wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. *g*. **Meyer:** Theoretische Grundlagen der Meteorologie, 2;

Übungen, 2; Einführung in die Geophysik, 2; Landeskundliches Kolloquium (mit Geisler, Spohr, Thomson und Walter), nach Vereinbarung, *g*. —

Universität Prag. **Gudden:** Physik I: Mechanik, Schwingungen, Wärme, 3; Physikalische Übungen für Anfänger, 6, 2 und 3, für Fortgeschrittene (mit v. Meyeren), 15; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, 15; Physikalisches Kolloquium (mit Böhm, Findeisen, Flegler, Glaser, v. Meyeren und Schlomka), 1 *g*. — **v. Meyeren:** Aufbau der Materie I: Atombau unter besonderer Berücksichtigung der Atomspektren, 2; Physik der Gasentladungen, 2. — **Glaser:** Theoretische Physik I: Mechanik, 4, Seminar, 2 *g*, Übungen, 2 *g*; Wellenmechanische Theorie der elektronenoptischen Abbildung, 2 *g*; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, 15 *g*; Physikalisches Kolloquium, 2 *g*. — **Flegler:** Theorie der Wechselströme, 3; Maxwellsche Theorie und ihre Anwendung in der Elektrotechnik, 2; Meßtechnisches und Röhrenpraktikum, 4; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, 15. — **Schlomka:** Einführung in die Geophysik, 4; Geophysikalisches Praktikum, 3; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, ganztägig *g*. — **Findeisen:** Aerologie: Physik der freien Atmosphäre, 2; Meteorologische Übungen, insbesondere Übungen zur Aerologie, 4. —

Technische Hochschule Prag. **Gudden:** Physik I: Mechanik, Schwingungslehre, Wärme, 3, IV: Ausgewählte Abschnitte der Optik, 2; Physikalische Übungen: Anleitung zum Beobachten und Messen, 6 und 2, für Fortgeschrittene, 15; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Böhm, Findeisen, Flegler, Glaser und Schlomka), 1. — **Glaser:** Theoretische Physik III: Wärmelehre, 4, Seminar, 2, Übungen, 2; Wellenmechanische Theorie der elektronenoptischen Abbildungen, 2; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, ganztägig. — **Lichtenecker:** Natürliche und künstliche Radioaktivität, 2. — **Flegler:** Grundlagen der Elektrotechnik II, 2; Theorie der Wechselströme, 3, Übungen, 3; Maxwellsche Theorie, 2, Übungen, 2; Größere Arbeiten auf dem Gebiete der allgemeinen und theoretischen Elektrotechnik einschließlich Meß- und Entladungstechnik, tägl. — **Möller:** Thermodynamik der Gase, 1, Übungen, 1; Thermodynamik der Dämpfe, 2. — **Barth:** Wärmeübertragung, 2, Übungen, 2. —

Universität Straßburg. **N. N.:** Experimentalphysik II: Elektrizität, Magnetismus, Optik, 3, Ergänzung, 1. — **Fleischmann:** Atomkerne I: Stabile Kerne, natürliche Radioaktivität, 2. — **Hiedemann:** Physikalisches Praktikum für Anfänger, 3, für Mediziner und Pharmazeuten, 14tägig, 4, für Fortgeschrittene, 12; Angewandte Physik I, 3; Physikalisch-technisches Seminar, 2 *g*; Physikalisches Kolloquium (mit Fleischmann), 14tägig, 2 *g*; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Jung:** Einführung in die Geophysik: Bewegung und Figur der Erde, Schwere und Massenverteilung, Isostasie, 2; Wetter und Wolken, 1; Feld- und Landmessung (Geodäsie), 1; Rechenmethoden (mit Hellerich), 1 *g*; Geophysikalische Übungen, 1, Geodätische Übungen, 1; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, nach Vereinbarung, *g*. —

Universität Tübingen. **Back:** Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme, 3, 4 und 1, II: Optik, Elektrizität, für Studienbeurlaubte, 3, 4 und 1; Grundzüge der Meteorologie, 1; Physikalische Übungen für Mediziner, 2, für Anfänger, 4, für Fortgeschrittene I (mit Verleger), 4 oder 8, II, halbtägig; Wissenschaftliche Untersuchungen (mit Verleger), ganztägig; Physikalisches Kolloquium (mit Kortüm und Verleger), 2 *g*. — **Verleger:** Atomphysik I, 2. — **N. N.:** Theoretische Optik, mit Übungen, 4. — **Müller:** Rand- und Eigenwertaufgaben der mathematischen Physik, 4. —

Universität Wien. **Lechner:** Elastizitäts- und Festigkeitslehre, 2. — **Stetter:** Elektrizität, 5; Physikalisches Praktikum für Anfänger (mit Schintlmeister), 6, für Vorgeschrittene (mit Schintlmeister), tägl.; Einführung in wissenschaftliche Arbeiten, tägl.; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener, tägl.; Besprechung neuerer Arbeiten, 1. — **Kirsch:** Einführung in die Physik I, 4; Physikalische Übungen, 4; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener, tägl.; Einführung in wissenschaftliche Arbeiten, tägl.; Übungen in Schulversuchen, 6; Angewandte Physik, für Geologen und Geographen, 2. — **Haschek:** Experimentalphysik II: Optik, Elektrizität, 4. — **Ortner:** Radioaktivität und Kernphysik, 3; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener im Radiuminstitut, tägl. — **Flamm:** Thermodynamik, 5; Seminar für theoretische Physik, 1; Proseminar für theoretische Physik, 1. — **Sexl:** Einführung in die Mechanik von Punktsystemen, 2, Übungen, 1; Einführung in die Theorie der Kernphysik I: Einkörperprobleme, 2. — **Bauer:** Partielle Differentialgleichungen der Physik, 3; Physikalische Rechenübungen, 1; Atomphysik: Von der Quantentheorie zur Wellenmechanik, 2; Ausgewählte Kapitel der Wehrphysik, 2. — **Seidl:** Nieder- und hochfrequenter Wechselstrom, 1; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener, tägl.; Physik II, 3; Physikalisches Praktikum, 2. — **Sirk:** Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften, 4, Übungen, 2. — **Karlik:** Praktische Übungen mit Zählrohren aus Radioaktivität und Kernphysik, 2. — **Schintlmeister:** Praktische Physik, 3. — **Herzog:** Methoden der Massenspektrographie, 1; Einführung in wissenschaftliche Arbeiten: Hochvakuumtechnik, tägl. — **Wambacher:** Ausgewählte Kapitel der Kristallphysik, 1. — **v. Ficker:** Meteorologie II, mit Übungen, 4; Synoptische Meteorologie I, mit Übungen (mit Raethjen), 6. — **Raethjen:** Thermodynamik der Atmosphäre, mit Übungen, 3. — **Schwerdtfeger:** Spezielle Aerologie mit Übungen, 6. — **Steinhauser:** Statistik und harm. Analyse in der Geophysik, mit Übungen, 3. — **Sölch:** Einführung in die Geographie, 2. —

Universität Würzburg. **Harms:** Experimentalphysik: Elektrizität und Optik, 4, für Fortgeschrittene, 2; Physikalische Übungen für Mathematiker und Naturwissenschaftler, 6 und 3, für Mediziner, 2, für Fortgeschrittene, ein halber Tag; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. *g*. — **Ott:** Mechanik, 3, Übungen, 1; Thermodynamik, 2. —

Universität Zürich. **Meyer:** Experimentalphysik: Mechanik, Akustik, Wärme, 5, Ergänzungen, 1; Physikalisches Praktikum für Anfänger, $3^1/_2$, für Vorgerückte, halbtägig, Ausführung selbständiger wissenschaftlicher Arbeiten, tägl.; Übungen im Demonstrieren von Schulexperimenten, 2, Theoretische Ergänzungen, 1 *g*; Seminar über Experimentalphysik (mit Zuber), 2 *g*; Physikalisches Kolloquium (mit Wentzel und Zuber), 2 *g*. —

Wentzel: Thermodynamik und kinetische Theorie der Gase, 4, Übungen, 1; Theoretisch-physikalisches Seminar (mit Stueckelberg), 2 g; Quantentheorie der Felder, 2. — **Ratnowsky:** Vektoranalysis, 2. — **Zuber:** Wechselströme, 1; Repetitorium der Experimentalphysik, 1. — **Götz:** Die hohe Atmosphäre, 1. — **Lugeon:** Allgemeine Meteorologie mit Rücksicht auf das Flugwesen, 2. —

Technische Hochschule Zürich. **Scherrer:** Physik I: Mechanik, Wellenlehre, Optik, 4, Übungen, 1 und 2; Ausgewählte Kapitel der Kernphysik, 2; Seminar über aktuelle Probleme der experimentellen Physik, 2; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 4 und 8, für Fortgeschrittene, 8, 12 und 24; Physikalisches Kolloquium, 2; Selbständige Arbeiten in Physik, 8, 12 und 24. — **Tank:** Experimentalphysik: Mechanik, Elektrizität, 3, Übungen, 1; Technische Optik, 2; Hochfrequenztechnik II, 2, Praktikum, 3, 6 und 12; Diplomarbeiten in Hochfrequenztechnik; Selbständige Arbeiten auf dem Gebiete der Hochfrequenztechnik, 8, 12 und 24. — **Fischer:** Fernsehen II, 2; Leitung selbständiger Arbeiten, tägl. — **Cherbuliez:** Musikalische Akustik und die mathematischen Grundlagen der Musik, 1; Elemente des Konterpunktes, 1. — **Furrer:** Elektroakustik I: Theoretischer Teil, 2. — **Gaßmann:** Angewandte Geophysik, 2; Geophysikalische Übungen, 3; Potentialtheorie, 3, Übungen, 1; Selbständige Arbeiten im Institut für Geophysik, tägl. — **Gutersohn:** Wetter- und Klimalehre, 2. — **Lugeon:** Allgemeine Meteorologie mit Rücksicht auf das Flugwesen, 2. — **Offermann:** Ausgewählte Kapitel der elektrischen Meßtechnik, 2. — **Oßwald:** Bauakustik und Schallisolation, 2; Leitung selbständiger Arbeiten im Laboratorium für Akustik, tägl. — **Rüst:** Photographie I, 2; Kinematographie, mit besonderer Berücksichtigung des Schmalfilms, 1; Photographisches Praktikum, 2; Photographisches Vollpraktikum, tägl. — **Sänger:** Störungstheoretische Berechnungen von Flugbahnen, 2. — **Stahel:** Strahlenphysik, 2. — **Trümpler:** Übungen in chemischer Thermodynamik, 1 g. — **Waldmeier:** Sternspektren, 2; Astrophysikalische Arbeiten, tägl. — **Wentzel:** Elektrodynamik, 3. — **Zeller:** Photogrammetrie II: Luftphotogrammetrie, 2, Übungen, 2; Geodätisches Praktikum (mit Baeschlin), 2; Leitung selbständiger Arbeiten. —

BESPRECHUNGEN

Sämtliche in diesem Heft besprochenen oder vom Verlag angezeigten Bücher sind in allen deutschen Buchhandlungen zu erhalten

Werner Heisenberg, Wandlungen in den Grundlagen der Naturwissenschaft. 8°, 95 S. Leipzig 1942. S. Hirzel. RM. 3,50.

Die ersten drei Vorträge erscheinen hier in dritter Auflage, die übrigen drei sind neu hinzugefügt.

Der erste Vortrag wurde 1934 auf der Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Hannover gehalten, unter dem Vorsitz und unter lebhaftester Zustimmung des unvergeßlichen Carl Bosch. „Die modernen Theorien sind nicht aus revolutionären Ideen entstanden, die sozusagen von außen her in die exakten Naturwissenschaften hereingebracht wurden; sie sind der Forschung vielmehr bei dem Versuch, das Programm der klassischen Physik konsequent zu Ende zu führen, durch die Natur aufgezwungen worden." Dieser Satz bezieht sich ebensosehr auf die Relativitätstheorie wie auf die Quantenmechanik. Heisenberg spricht die Überzeugung fast aller sachkundigen Physiker aus, wenn er feststellt, daß die spezielle Relativitätstheorie zu einer selbstverständlichen Grundlage aller modernen Physik geworden ist; von der nicht in gleichem Maße gesicherten allgemeinen Relativitätstheorie sagt er, „daß eine Theorie der Gravitation künftig nie an der allgemeinen Relativitätstheorie vorbei, sondern nur durch sie hindurch gehen kann".

Bei Besprechung der Quantentheorie wird der Schnitt betont zwischen den klassisch zu beschreibenden Meßapparaten und dem durch eine Wellenfunktion darzustellenden Beobachtungsobjekt. Der dadurch bedingte Verzicht auf strenge Kausalität in den atomaren Prozessen dürfte nach Heisenberg endgültig sein. Er warnt aber davor, das neugewonnene Begriffsschema ohne weiteres auf die außerhalb der Physik gelegenen Bereiche, z. B. auf die Fragen des Lebens, unverändert anwenden zu wollen. „Vielmehr werden wir zu jeder wesentlich neuen Erkenntnis immer wieder von neuem in die Situation des Columbus kommen müssen, der den Mut besaß alles bis dahin bekannte Land zu verlassen in der fast wahnsinnigen Hoffnung, jenseits der Meere doch wieder Land zu finden."

Der zweite Vortrag ist 1932 in der Sächsischen Akademie der Wissenschaften gehalten worden. Heisenberg zeigt sich hier (ebenso wie im vierten Vortrag) als Sproß einer philologischen Familie, indem er an die griechische Naturphilosophie anknüpft. Das Leitmotiv dieses Vortrags heißt Resignation. Die griechischen Atomistiker verzichteten darauf, die Qualität der Sinneseindrücke zu deuten, indem sie sie als Folge der geometrischen Konfiguration der Atome ansahen. Für Platon sind die Zahlenverhältnisse, die hinter den Harmonien der Pythagoräer stehen, wichtiger als die Harmonien selbst. Heutzutage pflegen wir, je weiter wir vordringen, das Wort „Naturerklärung" durch das bescheidenere Wort „Naturbeschreibung" zu ersetzen. Das war schon Newtons Methode. Die Romantiker waren damit nicht zufrieden. Oken schreibt einmal: „Nicht durch Stoßen und Schlagen schafft ihr die Welt, sondern durch Beleben. Wäre der Planet tot, so könnte er von der Sonne nicht angezogen werden." Das atomistische Programm Demokrits ist durch die moderne Atomphysik zu Ende geführt. Alle Eigenschaften der Materie werden auf das Verhalten der Atome zurückgeführt. Aber der Verzicht geht hier weiter: die Atome verlieren nicht nur ihre Qualitäten, Farbe, Geschmack usw., sondern auch ihre geometrische Realität. Sie werden durch eine Differentialgleichung in einem abstrakten vieldimensionalen Raum dargestellt. Wir glauben zu wissen, daß diese Darstellung vollständig ist. Aber es mußte ein hoher Preis dafür gezahlt werden: „Der Fortschritt der Naturwissenschaft wurde erkauft durch den Verzicht darauf, die Phänomene in der Natur unserem Denken durch Naturwissenschaft unmittelbar lebendig zu machen."

Wir schließen einige Worte über den vierten Vortrag an: „Gedanken der antiken Naturphilosophie in der modernen Physik," zuerst erschienen in Bd. XIII der Zeitschrift „Die Antike". Hier handelt es sich nochmals um die antike Atomistik, andererseits um den Pythagoräischen Glauben an die sinngebende Kraft mathematischer Strukturen. Diesen Glauben hat die moderne Physik übernommen und hat ihm in einem nicht vorhergesehenen Maße recht gegeben. „Das Vertrauen in den einfachen mathematischen Kern aller gesetzmäßigen Zusammenhänge in der Natur, auch derer, die wir noch nicht durchschauen, ist in der modernen Wissenschaft so lebendig, daß die mathematische Einfachheit als das oberste heuristische Prinzip bei der Auffindung der Naturgesetze in einem durch neue Experimente erschlossenen Gebiet gilt. Ein neuer Erfahrungsbereich erscheint uns erst dann in seinem inneren Zusammenhang verstanden, wenn die ihn bestimmenden Gesetze einfach mathematisch formuliert sind."

„Prinzipielle Fragen der Physik" heißt der an dritter Stelle abgedruckte, 1935 in Wien gehaltene Vortrag. Hier wird die Frage erörtert, warum und an welchen Stellen eine Abänderung der klassischen Begriffe erforderlich war; und es wird die Frage berührt, an welchen Stellen die moderne Physik selbst wieder einer Revision unterzogen werden muß. In letzterer Hinsicht wird auf die Existenz des Elektrons, die Versöhnung von Relativitäts- und Quantentheorie, die Vereinheitlichung von Materie und Strahlung eingegangen. „Die Vermutung, auch die Begriffe der modernen Physik werden noch revidiert werden müssen, sollte nicht als Skeptizismus ausgelegt werden; sie ist im Gegenteil nur ein anderer Ausdruck für die Überzeugung, daß die Erweiterung unseres Erfahrungsbereichs immer neue Harmonien ans Licht bringen wird."

Der fünfte Vortrag (Budapest 1941) behandelt das nicht neue Thema „Goethe'sche und Newton'sche Farbenlehre" auf neue Weise, nämlich im Lichte der modernen Physik. Heisenberg weist die Goethe'sche Farbenlehre nicht so bestimmt ab, wie es seinerzeit Helmholtz getan hat. Er entnimmt aus der Entwicklung der modernen Physik die Überzeugung, daß es Bereiche gibt, die durch die Methoden der exakten Naturwissenschaft, d. h. bei dem experimentellen Angriff und der mathematischen Zergliederung zerstört werden und zählt solche höheren Bereiche, einer Goethe'schen Skala folgend, auf als ...organisch, psychisch, ethisch, religiös, genial.

Der inhaltlich wichtigste und stilistisch schönste Vortrag scheint uns der letzte der Reihe zu sein. „Die Einheit des naturwissenschaftlichen Weltbildes", gehalten 1941 an der Universität Leipzig. Er schildert den Gegensatz zwischen dem mechanischen Weltbilde Newtons und den Anforderungen der Chemie, die in der Stabilität der Atome gipfeln. „Erst durch das gegenseitige Sichausschließen der mechanischen und der chemischen Eigenschaften, das in der mathematischen Formulierung der Quantengesetze einen klaren Ausdruck findet, wird Platz geschaffen für die eigenartige unmechanische Stabilität atomarer Systeme, die für das Verständnis des Verhaltens der Materie im großen die Grundlage bildet." „Das Atom kann nicht mehr ohne Vorbehalt als ein Ding im Raum, das sich in der Zeit in einer angebbaren Weise verändert, objektiviert werden. Nur die Resultate einzelner Beobachtungen lassen sich objektivieren, aber sie geben nie ein vollständiges anschauliches Bild. Daraus geht hervor, daß die Vorstellung von der Realität, die der Newton'schen Mechanik zugrunde lag, zu eng war und durch etwas Weiteres ersetzt werden muß."

Dann aber wird das Verhältnis der Biologie zu dem durch die Quantentheorie vereinheitlichten physikalisch-chemischen Weltbilde untersucht. „Das methodische Vorbild der Quantentheorie zeigt, daß zwischen der Grundthese der mechanistischen Auffassung: ‚In der belebten Natur gelten die physikalisch-chemischen Gesetze uneingeschränkt' und der vitalistischen These von der Eigengesetzlichkeit des Lebens kein logischer Widerspruch besteht." „Die Untersuchungen über die Mutationshäufigkeiten deuten darauf hin, daß unter Umständen ein Akt von atomarer Feinheit, z. B. die Auflösung einer einzigen chemischen Bindung in einem Chromosom eines Zellkerns, Veränderungen in der ganzen Weiterentwicklung des Organismus zur Folge haben kann." „Eine methodische Einheit, die nicht mehr vom Wunschbild einer Erklärung aller Vorgänge nach dem Muster der Newtonschen Mechanik getragen wird, scheint sich schon jetzt anzubahnen. Die mit der Entwicklung der Atomphysik entstandenen Denkformen sind weit genug, um für die verschiedenen Seiten des Lebensproblems und die mit ihnen verknüpften Forschungsrichtungen Raum zu bieten."

Schließlich wird der Versuch gewagt, auch zu den Bereichen „Bewußtsein" und „Geist" Stellung zu nehmen. „Da schon die chemischen Prozesse nicht im Rahmen der Realitätsvorstellung der klassischen Physik auf physikalische Vorgänge an den kleinsten Teilen zurückgeführt werden konnten, so sind wir darauf vorbereitet, jenes eigenartige komplementäre Verhältnis zwischen verschiedenen Bereichen der Wirklichkeit auch an anderen Stellen wiederzufinden." „Wir erwarten nicht, daß etwa ein direkter Weg des Verständnisses von den Bewegungen der Körper in Raum und Zeit zu seelischen Vorgängen führen könnte, da wir auch in der exakten Naturwissenschaft gelernt haben, daß die Wirklichkeit für unser Denken zunächst in getrennte Schichten zerfällt, die sozusagen erst in einem abstrakten Raum hinter den Phänomenen zusammenhängen."

Wir haben hier möglichst die eigenen Worte Heisenbergs wiedergegeben, um dem Leser ein Bild zu geben von dem Ernst und der vorsichtigen Bescheidenheit, mit denen hier die letzten Fragen der Wissenschaft in einer nach Möglichkeit gemeinverständlichen Form besprochen werden.

A. Sommerfeld

Heinrich Dörrie, Determinanten. Gr.-8°. 216 S. München und Berlin 1940. R. Oldenbourg. Geb. RM. 11,—.

Verfasser entwickelt die Grundzüge des Determinanten- und Matrizenkalküls im lehrbuchmäßig üblichen Umfang, um anschließend einen recht reichhaltigen Überblick über die wichtigsten arithmetischen und geometrischen Anwendungen der Theorie zu vermitteln. Auffällig erscheint die Benutzung von oft ungewöhnlichen, gelegentlich ziemlich ungeschickten Bezeichnungen; des weiteren wäre an manchen Stellen eine sorgfältigere oder klarere Formulierung des einschlägigen Sachverhalts durchaus wünschenswert gewesen.

Harry Schmidt

P. Raethjen, Einführung in die Physik der Atmosphäre. Band 1: Statik und Thermodynamik. XII und 126 S. Mit 25 Abb. Leipzig und Berlin 1942. B. G. Teubner. Geb. RM 8,—.

Der vorliegende Band 1 einer auf drei Bände veranschlagten Einführung in die Physik der Atmosphäre stellt in der meteorologischen Literatur ein Novum dar. Weniger nach dem Inhalt, denn die meteorologische Statik und Thermodynamik umfaßt einen so klar abgegrenzten und in bewährter Anordnung zu gliedernden Stoff, daß sich der persönlichen Eigenart des Verfassers in der Auswahl des Stoffes wenig Spielraum bietet.

Das Neue an diesem Buch ist der streng lehrbuchmäßige Aufbau, wie er in Lehrbüchern der Physik seit langem üblich ist. Dieser äußert sich vor allem in der straff gegliederten Behandlung eines jeden Lehrstoffes. Zunächst wird die Beschreibung eines Experimentes oder Gedankenexperimentes vorangestellt, dann folgt unter dem Stichwort „Theorie" die Ausdeutung der gemachten Beobachtung, mathematische Formulierung und Diskussion, die anschließend meist noch in einem „Satz" (Lehrsatz, Definition) zusammengefaßt wird, und schließlich eine Übungsaufgabe, an der der Leser erproben kann, ob er den Stoff richtig verstanden hat. Diese auch durch die Überschriften der Abschnitte hervorgehobene Einteilung ist didaktisch sehr nützlich und erleichtert es durch ihre Einprägsamkeit, den Lehrstoff zu „lernen". In der Behandlung werden zudem keine tieferen physikalischen oder mathematischen Vorkenntnisse vorausgesetzt, als sie der Abiturient besitzt. Begriffe wie statischer Druck, Wärmemenge, spezifische Wärme usw. werden jeweils durch Experiment und „Theorie" zunächst auf einer oder mehreren Seiten erläutert, Differentialrechnungen werden durch Betrachtung mit Differenzen veranschaulicht usw. Der gesamte Inhalt ist in zwei Schwierigkeitsgrade unterteilt, die sich durch großen und kleinen Druck unterscheiden.

Als Inhalt des Buches wird im ersten Teil (Aerostatik) gebracht: Der hydrostatische Flüssigkeitsdruck, Gasgleichung, virtuelle Temperatur, Geopotential und barometrische Höhenformel mit Anwendungen; im zweiten Teil (Thermodynamik): Spezifische Wärmen, Erster Hauptsatz, Kinetische Gastheorie, Adiabaten, Wasserdampf, Kondensationsniveau und Feuchtadiabaten, Äquivalenttemperatur und Wetterluftmassen, Kondensationskerne, Kreisprozesse. —

Der Aufbau des Buches bedingt eine Auswahl des Stoffes. Um die Menge zu verringern, die Gründlichkeit im einzelnen dabei jedoch nicht zu beeinträchtigen, mußte wohl mancher sonst geschätzte Verbindungsgedanke und manche nur der Vollständigkeit und Systematik dienende Betrachtung unterbleiben.

So wird der Unterschied zwischen Kondensations- und Sublimationsadiabaten von Raethjen nur gestreift, der zwischen Wolken- und Regenadiabaten wird nicht erwähnt. Der Referent vermißt jedoch im vorliegenden Band eine Erwähnung des Schrumpfens und Streckens sowie bei den Kondensationsvorgängen die Erwähnung der Prozesse, die beim gleichzeitigen Vorhandensein von Eiskristallen und Wasser auftreten; beide werden sonst im Rahmen der meteorologischen Thermodynamik behandelt. Einen bemerkenswert breiten Raum gönnt der Verfasser dagegen den „Dunstadiabaten", d. h. denjenigen feuchtadiabatischen Vorgängen, bei denen die relative Feuchtigkeit durch die Dampfspannung über dem wachsenden Tropfen geregelt wird. Im ganzen ist es ein Vorzug des Buches, daß es nicht eine Theorie als Selbstzweck bringt, sondern daß die Nutzanwendungen für die Wetterdienstpraxis und auch Erfahrungen aus der Praxis an möglichst vielen Stellen hineinverflochten sind. Auch die Behandlung des Adiabatenpapieres, welches ja die eigentliche Praxis der Thermodynamik darstellt, ist in geschickter Weise organisch eingebaut.

Wegen aller dieser Vorzüge: geringe Voraussetzungen, geschickte Darstellung und Verbundenheit mit der Praxis kann man das Buch für die Hand des Studenten empfehlen, insbesondere heute, wo manches Studium infolge des Krieges nicht so planmäßig aufgebaut werden kann, wie es z. B. die neue Studienordnung vorschreibt. Das Erscheinen eines so stark den Lehrbuchcharakter betonenden Werkes zeigt, daß die Meteorologie heute durchaus in der Lage ist, von ihrer ständig im Fluß befindlichen Wissenschaft die bereits zu einer gewissen Klärung gelangten Kapitel, die also leicht „erlernbar" sind, abzuscheiden und darzubieten. F. Möller (Frankfurt a. M.)

NACHRICHTEN

Dozenturen: Dr. Elfriede Husemann an der Universität Freiburg i. Br. für organische Chemie, an der Technischen Hochschule Breslau Dr. Karl Lauer für Technologie der Zellwolle, an der Universität München Dr. Fritz Schnaidt für Meteorologie, an der Deutschen Technischen Hochschule Berlin Dr. Johannes Labus für Elektronenröhren, an der Universität Wien Dr. Willibald Jentschke für Physik, an der Deutschen Technischen Hochschule Prag Dr. Günther Spengler (bisher Technische Hochschule München) für chemische Technologie.

Ernannt: Der Dozent für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule Stuttgart Dr. Gerhard Schmid zum außerplanmäßigen Professor ebenda, der wissenschaftliche Assistent Dr. Hans Rügemer zum Observator bei der Sternwarte in München, der o. Professor für reine Mathematik an der Technischen Hochschule Dresden Dr. Gerhard Kowalewski in gleicher Eigenschaft an der Deutschen Technischen Hochschule Prag.

Vom Lehramt zurück: Der o. Professor für technische Wärmelehre an der Bergakademie Freiberg Dr.-Ing. Otto Fritzsche, der o. Professor für landwirtschaftliche Technologie und Photochemie an der Technischen Hochschule Graz Dr. Franz Fuhrmann.

Verantwortlicher Schriftleiter: i. V. Dr. Ludwig Bewilogua, Berlin. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: A. Plohmann, Leipzig. — Verlag S. Hirzel, Leipzig C 1, Königstr. 2. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig. — Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste 3. — Printed in Germany